

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002年8月8日 (08.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/060994 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C09B 47/20, [JP/JP]; 〒250-0123 神奈川県 南足柄市中沼 2 1 0 番地 Kanagawa (JP).  
47/24, C09D 11/00, B41M 5/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/00349 (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 立石 桂一 (TATEISHI, Keiichi) [JP/JP]; 〒250-0123 神奈川県 南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 野呂 正樹 (NORO, Masaki) [JP/JP]; 〒250-0123 神奈川県 南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 矢吹 嘉治 (YABUKI, Yoshiharu) [JP/JP]; 〒250-0123 神奈川県 南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 成瀬 英明 (NARUSE, Hideaki) [JP/JP]; 〒250-0123 神奈川県 南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 大松 禎 (OMATSU, Tadashi) [JP/JP]; 〒250-0123 神奈川県 南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (22) 国際公開日: 2002年1月18日 (18.01.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-24352 2001年1月31日 (31.01.2001) JP  
特願2001-47013 2001年2月22日 (22.02.2001) JP  
特願2001-57063 2001年3月1日 (01.03.2001) JP  
特願2001-76689 2001年3月16日 (16.03.2001) JP  
特願2001-87690 2001年3月26日 (26.03.2001) JP  
特願2001-96610 2001年3月29日 (29.03.2001) JP  
特願2001-226275 2001年7月26日 (26.07.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士写真フイルム株式会社 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) (74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル 2 8 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: PHTHALOCYANINE COMPOUND, INK, INK FOR INK-JET RECORDING, INK-JET RECORDING METHOD AND METHOD FOR IMPROVING OZONE GAS RESISTANCE OF COLORED IMAGING MATERIAL.

(54) 発明の名称: フタロシアニン化合物、インク、インクジェット記録用インク、インクジェット記録方法及び着色画像材料のオゾンガス耐性改良方法

(57) Abstract: A novel phthalocyanine compound having a specific structure; and an ink, an ink for ink-jet recording, an ink-jet recording method and a method for improving the preservability of the formed image, which uses the compound. The novel phthalocyanine compound exhibits satisfactory fastness property to light, heat, moisture and an active gas in the circumstance, and thus an image having improved fastness to a light and an ozone gas in the circumstance can be formed by using an ink, in particular an ink for ink-jet recording, containing said phthalocyanine compound.

(57) 要約:

本発明によれば、特定構造の新規フタロシアニン化合物、それを用いたインク、インクジェット記録用インク、インクジェット記録方法および形成画像保存性改良方法が提供される。

本発明の新規フタロシアニン化合物は、光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有し、該フタロシアニン化合物を含有するインク、特にインクジェット記録用インク用いて、光および環境中のオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができる。



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,

LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

フタロシアニン化合物、インク、インクジェット記録用インク、インクジェット記録方法及び着色画像材料のオゾンガス耐性改良方法

## 技術分野

本発明は、新規なフタロシアニン化合物、該化合物を含有するインク、インクジェット記録用インク、特にシアン色インクジェット記録用水溶性インク、インクジェット記録方法、並びに形成した着色画像材料のオゾンガス耐性改良方法に関する。

## 背景技術

近年、画像記録材料としては、特にカラー画像を形成するための材料が主流であり、具体的には、インクジェット方式記録材料、感熱転写型画像記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等が盛んに利用されている。また、ディスプレイではLCDやPDPにおいて、撮影機器ではCCDなどの電子部品において、カラーフィルターが使用されている。

これらのカラー画像記録材料やカラーフィルターでは、フルカラー画像を再現あるいは記録するために、いわゆる加法混色法や減法混色法の3原色の（染料や顔料）が使用されているが、好ましい色再現域を実現出来る吸収特性を有し、且つさまざまな使用条件に耐えうる堅牢な色素がないのが実状であり、改善が強く望まれている。

インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音が少ないこと、更にカラー記録が容易であることから、急速に普及し、更に発展しつつある。

インクジェット記録方法には、連続的に液滴を飛翔させるコンティニュアス方式と画像情報信号に応じて液滴を飛翔させるオンデマンド方式が有り、その吐出方式にはピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱により

インク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。

また、インクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶融型）インクが用いられる。

このようなインクジェット記録用インクに用いられる色素に対しては、溶剤に対する溶解性あるいは分散性が良好なこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、環境中の活性ガス（ $\text{NO}_x$ 、オゾン等の酸化性ガスの他  $\text{SO}_x$  など）に対して堅牢であること、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、更には、安価に入手できることが要求されている。

特に、良好なシアン色相を有し、光および環境中の活性ガス、中でもオゾンなどの酸化性ガスに対して堅牢な色素が強く望まれている。

インクジェット記録用水溶性インクに用いられるシアンの色素骨格としてはフタロシアニン系やトリフェニルメタン系が代表的である。

最も広範囲に報告され、利用されている代表的なフタロシアニン系色素は、以下の①～⑥で分類されるフタロシアニン誘導体が挙げられる。

① Direct Blue 86 または Direct Blue 87 等の銅フタロシアニン系色素〔例えば、 $\text{Cu}-\text{Pc}-(\text{SO}_3\text{Na})_m$  :  $m=1\sim4$  の混合物〕。なお、上式中および以後本明細書中に用いる「Pc」は、フタロシアニン骨格を意味する。

② Direct Blue 199 および特開昭 62-190273 号、特開昭 63-28690 号、特開昭 63-306075 号、特開昭 63-306076 号、特開平 2-131983 号、特開平 3-122171 号、特開平 3-200883 号、特開平 7-138511 号等に記載のフタロシアニン系色素〔例えば、 $\text{Cu}-\text{Pc}-(\text{SO}_3\text{Na})_m(\text{SO}_2\text{NH}_2)_n$  :  $m+n=1\sim4$  の混合物〕。

③ 特開昭 63-210175 号、特開昭 63-37176 号、特開昭 63-304071 号、特開平 5-171085 号、WO 00/08102 号等に

記載のフタロシアニン系色素〔例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{CO}_2\text{H})_m(\text{CONR}_1\text{R}_2)_n$ ： $m+n=0\sim 4$ の数〕。

④特開昭59-30874号、特開平1-126381号、特開平1-190770号、特開平6-16982号、特開平7-82499号、特開平8-34942号、特開平8-60053号、特開平8-113745号、特開平8-310116号、特開平10-140063号、特開平10-298463号、特開平11-29729号、特開平11-320921号、EP173476A2号、EP468649A1号、EP559309A2号、EP596383A1号、DE3411476号、US6086955号、WO 99/13009号、GB2341868A号等に記載のフタロシアニン系色素〔例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{H})_m(\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2)_n$ ： $m+n=0\sim 4$ の数、且つ、 $m\neq 0$ 〕。

⑤特開昭60-208365号、特開昭61-2772号、特開平6-57653号、特開平8-60052号、特開平8-295819号、特開平10-130517号、特開平11-72614号、特表平11-515047号、特表平11-515048号、EP196901A2号、WO 95/29208号、WO 98/49239号、WO 98/49240号、WO 99/50363号、WO 99/67334号等に記載のフタロシアニン系色素〔例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{H})_1(\text{SO}_2\text{NH}_2)_m(\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2)_n$ ： $1+m+n=0\sim 4$ の数〕。

⑥特開昭59-22967号、特開昭61-185576号、特開平1-95093号、特開平3-195783号、EP649881A1号、WO 00/08101号、WO 00/08103号等に記載のフタロシアニン系色素〔例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2)_n$ ： $n=1\sim 5$ の数〕。

ところで、現在一般に広く用いられているDirect Blue 87またはDirect Blue 199に代表されるフタロシアニン系色素については、一般に知られているマゼンタ色素やイエロー色素に比べ耐光性に優れるという特徴がある。

フタロシアニン系色素は酸性条件下ではグリーン味の色相であり、シアンイ

ンクには不適當である。そのためこれらの色素をシアンインクとして用いる場合は中性からアルカリ性の条件下で使用するのが最も適している。しかしながら、インクが中性からアルカリ性でも、用いる被記録材料が酸性紙である場合印刷物の色相が大きく変化する可能性がある。

さらに、昨今環境問題として取りあげられることの多い酸化窒素ガスやオゾン等の酸化性ガスによってもグリーン味に変色および消色し、同時に印字濃度も低下してしまう。

一方、トリフェニルメタン系については、色相は良好であるが、耐光性、耐オゾンガス性等において非常に劣る。

今後、使用分野が拡大して、広告等の展示物に広く使用されると、光や環境中の活性ガスに曝される場合が多くなるため、特に、良好な色相を有し、光堅牢性および環境中の活性ガス（ $\text{NO}_x$ 、オゾン等の酸化性ガスの他  $\text{SO}_x$  など）堅牢性に優れた色素およびインク組成物がますます強く望まれている。

しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たすシアン色素（例えば、フタロシアニン系色素）およびシアンインクを捜し求めることは、極めて難しい。

これまで、耐オゾンガス性を付与したフタロシアニン系色素としては、特開平3-103484号、特開平4-39365号、特開2000-303009号等の各公報に開示されているが、いずれも色相と光および酸化性ガス堅牢性を両立させるには至っていないのが現状であり、シアンインクで、まだ市場の要求を十分に満足する製品を提供するには至っていない。

#### 発明の開示

本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することにある。即ち、本発明の目的は、

（１）三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有する新規な色素を提供すること、

（２）色相と堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与える、インクジェットなどの印刷用のインク組成物、感熱転写型画像形成材料におけるインクシート、

電子写真用のトナー、LCD、PDPやCCDで用いられるカラーフィルター用着色組成物、各種繊維の染色のための染色液などの各種着色組成物を提供すること、

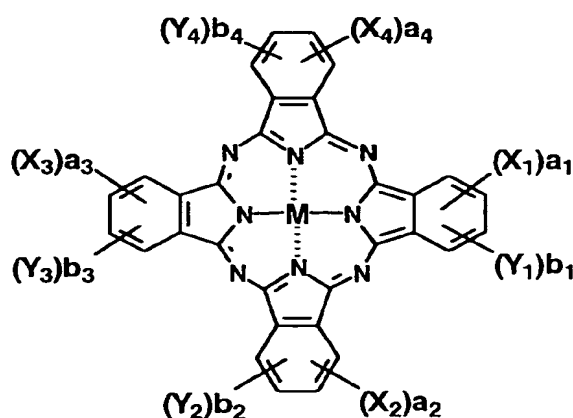
(3) 特に、該フタロシアニン色素誘導体の使用により良好な色相を有し、光および環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができるインクジェット記録用インク、インクジェット記録方法を提供すること、

を目的とする。

本発明者らは、良好な色相と光堅牢性およびガス堅牢性（特に、オゾンガス）の高いフタロシアニン化合物を詳細に検討したところ、従来知られていない特定の酸化電位および特定の色素構造（特定の置換基種を特定の置換位置に特定の置換基数導入）を有するフタロシアニン化合物、更には下記一般式（I）、（II）、（III）、（IV）、（V）または（VI）で表されるフタロシアニン化合物により、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、以下の通りである。

1. 下記一般式（I）および下記一般式（II）のいずれかで表される化合物を少なくとも一種含有することを特徴とするインク。

一般式（I）



式中  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  および  $X_4$  は、それぞれ独立に、 $-SO-Z$  および  $-SO_2-Z$  のいずれかを表す。ここで、 $Z$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$  および  $Y_4$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基またはイオン性親水性基を表し、各々の基はさらに置換基を有していてもよい。

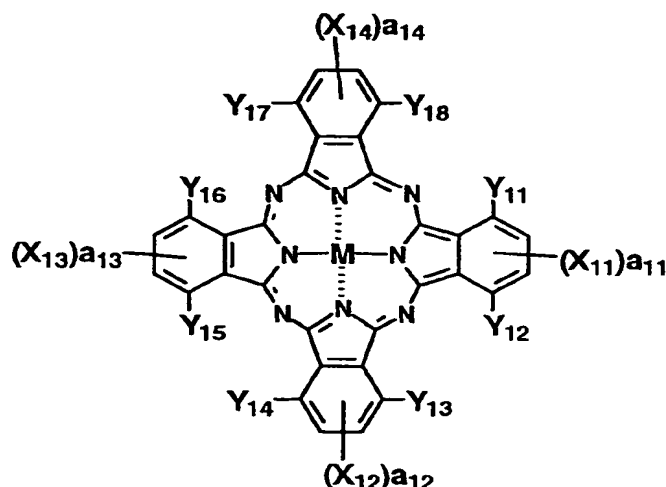
$a_1 \sim a_4$  および  $b_1 \sim b_4$  は、それぞれ  $X_1 \sim X_4$  および  $Y_1 \sim Y_4$  の置換基数を表す。そして、 $a_1 \sim a_4$  は、それぞれ独立に、0～4の整数であり、すべてが同時に0になることは無い。 $b_1 \sim b_4$  は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。

$M$  は、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物である。

但し、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$  および  $Y_4$  の内の少なくとも1つは、イオン性親水性基であるかまたはイオン性親水性基を置換基として有する基である。



## 一般式 (II)



式中、 $X_{11}$ 、 $X_{12}$ 、 $X_{13}$ および $X_{14}$ は、それぞれ独立に、 $-\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ 及び／またはスルホ基を表す。但し $X_{11}$ 、 $X_{12}$ 、 $X_{13}$ および $X_{14}$ のすべてが同時にスルホ基になることはない。ここで、 $R_1$ は、複数個存在する場合それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 $R_2$ は、複数個存在する場合それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 $R_1$ と $R_2$ は互いに結合して5～6員含窒素ヘテロ環を形成してもよい。

$Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カ

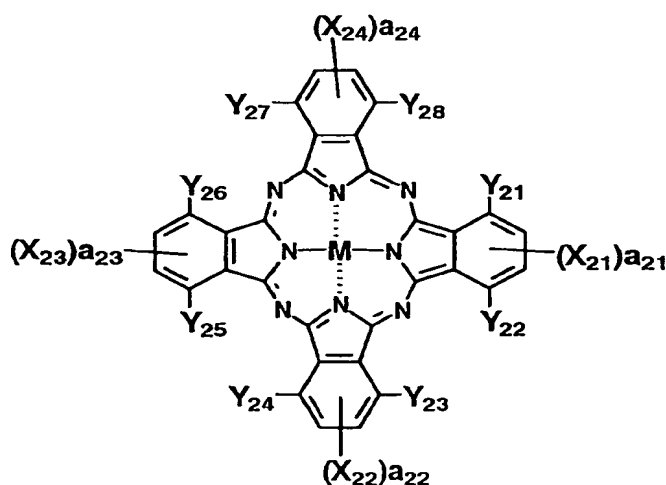
ルバモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基またはイオン性親水性基を表し、各々の基はさらに置換基を有していてもよい。 $a_{11} \sim a_{14}$ は、それぞれ $X_{11} \sim X_{14}$ の置換基数を表し、それぞれ独立に、0～2の整数であるが、すべてが同時に0になることは無い。

Mは、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物である。

但し、 $X_{11}$ 、 $X_{12}$ 、 $X_{13}$ 、 $X_{14}$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ の内の少なくとも1つは、イオン性親水性基であるかまたはイオン性親水性基を置換基として有する基である。

2. 前記一般式 (I) および前記一般式(II)が、下記一般式 (III) および下記一般式 (IV) のいずれかで表される化合物を少なくとも一種含有することを特徴とする上記1に記載のインク。

### 一般式 (III)



式中、 $X_{21}$ 、 $X_{22}$ 、 $X_{23}$ および $X_{24}$ は、それぞれ独立に、 $-SO-Z$ 及び/または $-SO_2-Z$ を表す。Zは、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアル

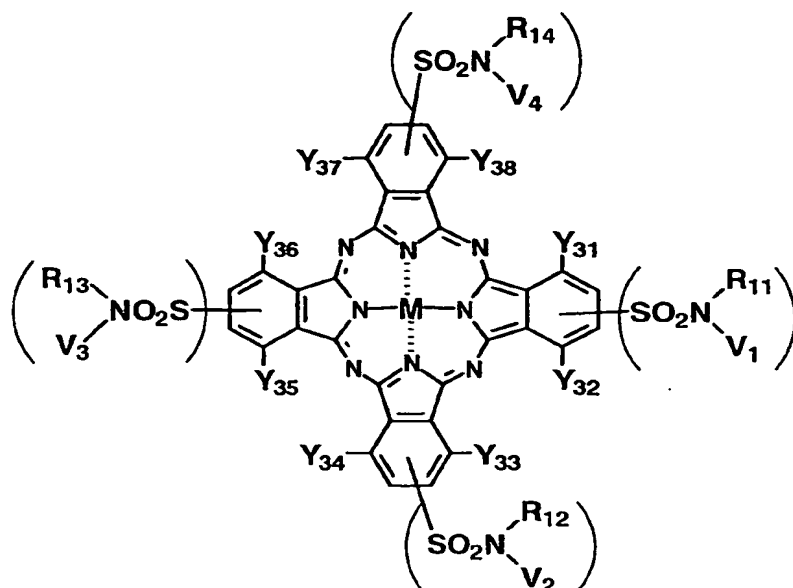
キル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

$Y_{21}$ 、 $Y_{22}$ 、 $Y_{23}$ 、 $Y_{24}$ 、 $Y_{25}$ 、 $Y_{26}$ 、 $Y_{27}$ および $Y_{28}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基またはイオン性親水性基を表し、各々の基はさらに置換基を有していてもよい。 $a_{21} \sim a_{24}$ は、それぞれ $X_{21} \sim X_{24}$ の置換基数を表し、それぞれ独立に、1～2の整数である。

Mは、前記一般式(I)におけるMと同義である。

但し、 $X_{21}$ 、 $X_{22}$ 、 $X_{23}$ 、 $X_{24}$ 、 $Y_{21}$ 、 $Y_{22}$ 、 $Y_{23}$ 、 $Y_{24}$ 、 $Y_{25}$ 、 $Y_{26}$ 、 $Y_{27}$ および $Y_{28}$ の内の少なくとも1つは、イオン性親水性基であるかまたはイオン性親水性基を置換基として有する基である。

## 一般式 (IV)



$R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ および $R_{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

$V_1$ 、 $V_2$ 、 $V_3$ および $V_4$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

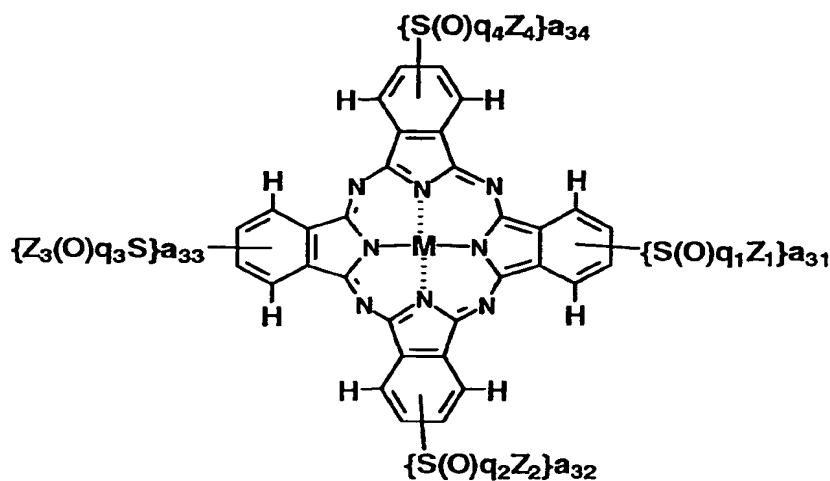
$Y_{31}$ 、 $Y_{32}$ 、 $Y_{33}$ 、 $Y_{34}$ 、 $Y_{35}$ 、 $Y_{36}$ 、 $Y_{37}$ および $Y_{38}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシル

オキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリアルオキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基またはイオン性親水性基を表し、各々の基はさらに置換基を有していてもよい。Mは、前記一般式(I)におけるMと同義である。

$R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $V_1$ 、 $V_2$ 、 $V_3$ 、 $V_4$ 、 $Y_{31}$ 、 $Y_{32}$ 、 $Y_{33}$ 、 $Y_{34}$ 、 $Y_{35}$ 、 $Y_{36}$ 、 $Y_{37}$ および $Y_{38}$ の内の少なくとも1つは、イオン性親水性基であるかまたはイオン性親水性基を置換基として有する基である。

3. 前記一般式(I)および前記一般式(II)が、下記一般式(V)および下記一般式(IV)のいずれかで表されるフタロシアニン化合物を少なくとも一種含有することを特徴とする上記1に記載のインク。

一般式(V)



式中、 $Z_{11}$ 、 $Z_{12}$ 、 $Z_{13}$ 、 $Z_{14}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリアル基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

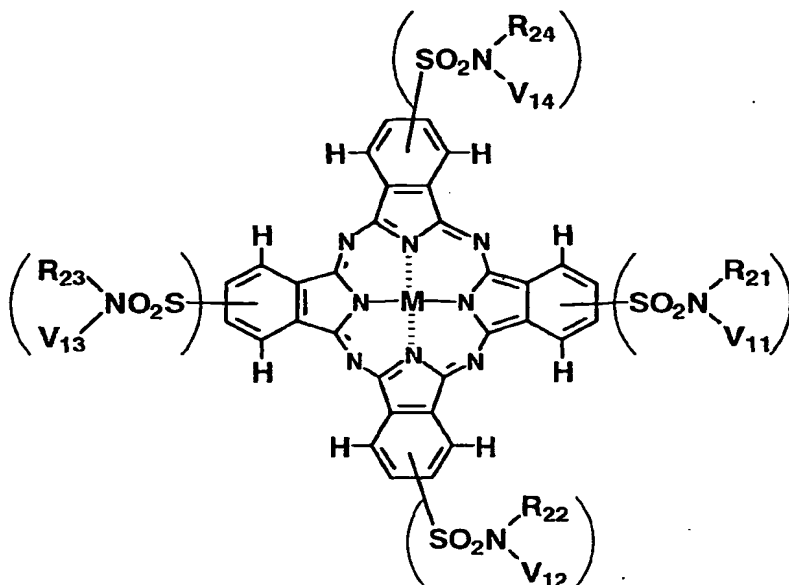
$q_1$ 、 $q_2$ 、 $q_3$ 、 $q_4$ は、それぞれ独立に、1または2の整数を表す。

$a_{31}$ 、 $a_{32}$ 、 $a_{33}$ 、 $a_{34}$ は、それぞれ独立に、1または2の整数を表す。

Mは、前記一般式(I)におけるMと同義である。

但し、 $Z_{11}$ 、 $Z_{12}$ 、 $Z_{13}$ および $Z_{14}$ の内少なくとも1つは、イオン性親水性基を置換基として有する。

一般式 (VI)



式中、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

$V_{11}$ 、 $V_{12}$ 、 $V_{13}$ および $V_{14}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

Mは、前記一般式 (I) におけるMと同義である。

但し、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $V_{11}$ 、 $V_{12}$ 、 $V_{13}$ および $V_{14}$ の少なくとも1つは、イオン性親水性基を置換基として有する。

4. 前記一般式 (I) から一般式 (VI) で表されるフタロシアニン化合物が、カルボキシ基、スルホ基および4級アンモニウムから選択されるイオン性

親水性基を一分子中に少なくとも2個有することを特徴とする上記1～3のいずれかに記載のインク。

5. イオン性親水性基が、カルボキシル基およびスルホ基の少なくともいずれかであることを特徴とする上記4に記載のインク。

6. 上記1～5のいずれかに記載のインクが、インクジェット記録用インクであることを特徴とするインク。

7. 上記1～5のいずれかに記載のインクの100質量部中に前記(I)～(VI)で表されるフタロシアニン化合物を0.2質量%以上10質量部以下含有するインク。

8. 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受像層を有する受像材料上に、上記6に記載のインクジェット記録用インクを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

9. 上記6に記載のインクジェット記録用インクを用いて画像形成することを特徴とする着色画像材料のオゾンガス耐性改良方法。

10. 酸化電位が1.0V (vs SCE) よりも貴であるフタロシアニン化合物を含有することを特徴とするインク。

11. 前記一般式(I)および一般式(II)のいずれかで表されることを特徴とするフタロシアニン化合物。

12. 前記一般式(I)および一般式(II)のいずれかが、前記一般式(III)および一般式(IV)のいずれかで表されることを特徴とする上記11に記載のフタロシアニン化合物。

13. 前記一般式(V)および一般式(VI)のいずれかで表されることを特徴とする上記に記載のフタロシアニン化合物。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明について詳細に説明する。

[フタロシアニン化合物]

本発明では酸化電位が1.0V (vs SCE) よりも貴であるフタロシアニン化合物が用いられる。酸化電位は貴であるほど好ましく、酸化電位が1.

1.0 V (vs SCE) よりも貴であるものがより好ましく、1.15 V (vs SCE) より貴であるものが最も好ましい。

酸化電位の値 ( $E_{ox}$ ) は当業者が容易に測定することができる。この方法に関しては、例えば P. Delahay 著 “New Instrumental Methods in Electrochemistry” (1954 年 Interscience Publishers 社刊) や A. J. Bard 他著 “Electrochemical Methods” (1980 年 John Wiley & Sons 社刊)、藤嶋昭他著 “電気化学測定法” (1984 年 技報堂出版社刊) に記載されている。

具体的に酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$  モル/リットル溶解して、サイクリックボルタンメトリーや直流ポーラログラフィーを用いて SCE (飽和カロメル電極) に対する値として測定する。この値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数 10 ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料 (例えばハイドロキノン) を入れて電位の再現性を保証することができる。また、用いる支持電解質や溶媒は、被験試料の酸化電位や溶解性により適当なものを選ぶことができる。用いることができる支持電解質や溶媒については藤嶋昭他著 “電気化学測定法” (1984 年 技報堂出版社刊) 101 ~ 118 ページに記載がある。

$E_{ox}$  の値は試料から電極への電子の移りやすさを表わし、その値が大きい (酸化電位が貴である) ほど試料から電極への電子の移りにくい、言い換えれば、酸化されにくいことを表す。化合物の構造との関連では、電子求引性基を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性基を導入することにより酸化電位はより卑となる。本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、フタロシアニン骨格に電子求引性基を導入して酸化電位をより貴とすることが望ましい。従って、置換基の電子求引性や電子供与性の尺度であるハメットの置換基定数  $\sigma_p$  値を用いれば、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基およびスルホニルスルファモイル基のように  $\sigma_p$  値が大きい



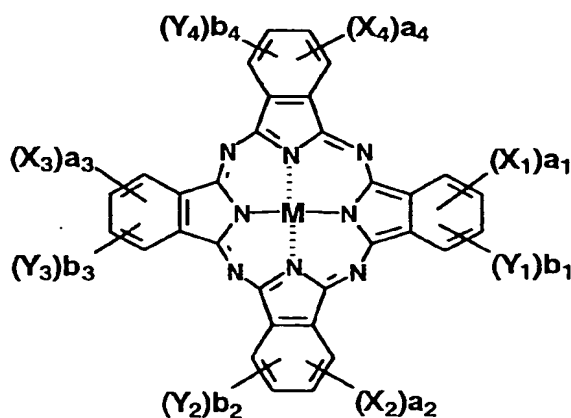
置換基を導入することにより酸化電位をより貴とすることができると言える。

ここで、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数  $\sigma_p$  値について若干説明する。ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために 1935 年 L.P. Hammett により提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には  $\sigma_p$  値と  $\sigma_m$  値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J.A. Dean 編、「Lange's Handbook of Chemistry」第 12 版、1979 年 (Mc Graw-Hill) や「化学の領域」増刊、122 号、96～103 頁、1979 年 (南光堂) に詳しい。なお、本発明において各置換基をハメットの置換基定数  $\sigma_p$  により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に包まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。本発明の一般式 (I)、(II)、(III)、(IV)、(V) および (VI) で表される化合物の置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく  $\sigma_p$  値を使用する。本発明においては今後、 $\sigma_p$  値をこのような意味で使用する。

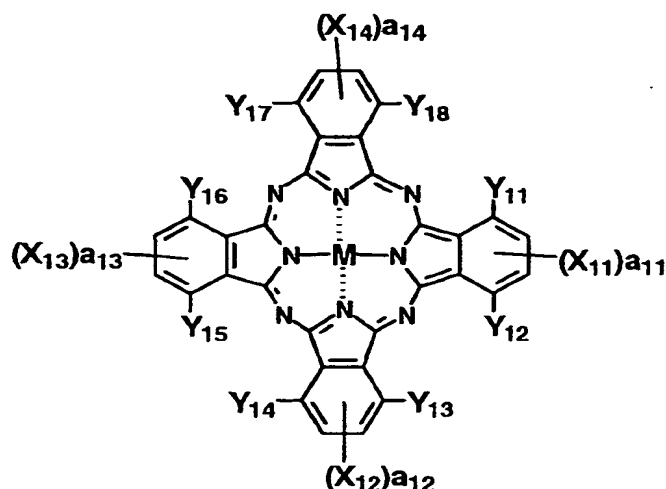
本発明のフタロシアニン化合物は、フタロシアニン化合物それ自体以外に、その塩およびその水和物を含む。

まず、本発明の一般式 (I)、一般式 (II) で表されるフタロシアニン化合物について詳細に説明する。

#### 一般式 (I)



## 一般式 (II)



前記一般式 (I) において、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  および  $X_4$  は、それぞれ独立に、 $-SO-Z$  または  $-SO_2-Z$  を表し、特に  $-SO_2-Z$  が好ましい。

$Z$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、特に置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が好ましく、更に置換アルキル基、置換アリール基が好ましく、置換アルキル基が最も好ましい。

前記一般式 (II) において、 $X_{11}$ 、 $X_{12}$ 、 $X_{13}$  および  $X_{14}$  は、それぞれ独立に、 $-SO_2NR_1R_2$  またはスルホ基を表し、特に  $-SO_2NR_1R_2$  が好ましい。但し  $X_{11}$ 、 $X_{12}$ 、 $X_{13}$  および  $X_{14}$  のすべてが同時にスルホ基になることはない。 $R_1$  と  $R_2$  は互いに結合して 5～6 員含窒素ヘテロ環を形成してもよい。

$R_1$  はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、特に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ

環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が好ましく、更に水素原子、置換アルキル基、置換アリール基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

$R_2$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、その中でも置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、更に置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が好ましく、特に置換アルキル基、置換アリール基が好ましく、置換アルキル基が最も好ましい。

$R_1$ 、 $R_2$ および $Z$ が表す置換または無置換のアルキル基は、炭素原子数が1～30のアルキル基が好ましい。置換基の例としては、後述の $Z$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、およびハロゲン原子およびイオン性親水性基が好ましい。

$R_1$ 、 $R_2$ および $Z$ が表す置換または無置換のシクロアルキル基は、炭素原子数が5～30のシクロアルキル基が好ましい。置換基の例としては、後述の $Z$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、およびハロゲン原子およびイオン性親水性基が好ましい。

$R_1$ 、 $R_2$ および $Z$ が表す置換または無置換のアルケニル基は、炭素原子数が2～30のアルケニル基が好ましい。置換基の例としては、後述の $Z$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、およびハロゲン原子およびイオン性親水性基が好ましい。

$R_1$ 、 $R_2$ および $Z$ が表す置換または無置換のアラルキル基は、炭素原子数が

7～30のアラルキル基が好ましい。置換基の例としては、後述のZ、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>、Y<sub>11</sub>、Y<sub>12</sub>、Y<sub>13</sub>、Y<sub>14</sub>、Y<sub>15</sub>、Y<sub>16</sub>、Y<sub>17</sub>およびY<sub>18</sub>が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、およびハロゲン原子およびイオン性親水性基が好ましい。

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびZが表す置換または無置換のアリール基は、炭素原子数が6～30のアリール基が好ましい。置換基の例としては、後述のZ、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>、Y<sub>11</sub>、Y<sub>12</sub>、Y<sub>13</sub>、Y<sub>14</sub>、Y<sub>15</sub>、Y<sub>16</sub>、Y<sub>17</sub>およびY<sub>18</sub>が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、およびハロゲン原子およびイオン性親水性基が好ましい。

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびZが表すヘテロ環基としては、5員または6員環のものが好ましく、それらは更に縮環していてもよい。また、芳香族ヘテロ環であっても非芳香族ヘテロ環であっても良い。以下にR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびZで表されるヘテロ環基を、置換位置を省略してヘテロ環の形で例示するが、置換位置は限定されるものではなく、例えばピリジンであれば、2位、3位、4位で置換することが可能である。ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ピロリジン、ピベリジン、ピベラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。中では芳香族ヘテロ環基が好ましく、その好ましい例を先と同様に例示すると、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾールが挙げられる。

これらは置換基を有していても良く、置換基の例としては、後述のZ、R<sub>1</sub>、

$R_2$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、およびハロゲン原子およびイオン性親水性基が好ましい。

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基、またはスルホ基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。

中でも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

$Z$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ が更に置換基を有することが可能な基であるときは、以下に挙げたような置換基を更に有してもよい。

即ち、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）、炭素数1～12の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素数7～18のアラルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数2～12の直鎖または分岐鎖アルキニル基、炭素数3～12の側鎖を有しても良いシクロアルキル基、炭素数3～12の側鎖を有しても良いシクロアルケニル基で、詳しくは（例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*tert*-ブチル、2-メタンスルホニルエチル、3-フェノキシブ

ロビル、トリフルオロメチル、シクロペンチル)、アリール基(例えば、フェニル、4-tert-ブチルフェニル、2,4-ジtert-アミルフェニル)、ヘテロ環基(例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキルオキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-tert-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-tert-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド)、アルキルアミノ基(例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ)、アニリノ基(例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、N,N-ジブチルウレイド)、スルファモイルアミノ基(例えば、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ)、アルキルオキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド、オクタデカン)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル、N,N-ジブチルカルバモイル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N,N-ジプロピルスルファモイル、N,N-ジエチルスルファモイル)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、アルキルオキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル)、ヘテロ環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ビバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ)、アシルオキシ基(例

例えば、アセトキシ)、カルバモイルオキシ基(例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、イミド基(例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミ)、ヘテロ環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2,4-ジ-フェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ)、スルフィニル基(例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル)、イオン性親水性基(例えば、カルボキシル基、スルホ基、4級アンモニウム基、スルホニルスルファモイル基およびアシルスルファモイル基);その他シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アミノ基等が挙げられる。

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。アルキル基としては、炭素原子数が1~30のアルキル基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、およびハロゲン原子およびイオン性親水性基が含まれる。アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピルおよび4-スルホブチルが含まれる。

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。シクロアルキル基としては、炭素原子数が5~30のシクロアルキル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性

基が含まれる。シクロアルキル基の例には、シクロヘキシル基が含まれる。

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ が表すアルケニル基には、置換基を有するアルケニル基および無置換のアルケニル基が含まれる。アルケニル基としては、炭素原子数が2～30のアルケニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルケニル基の例には、ビニル基、アリル基等が含まれる。

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ が表すアラルキル基としては、置換基を有するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含まれる。アラルキル基としては、炭素原子数が7～30のアラルキル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アラルキル基の例には、ベンジル基、および2-フェネチル基が含まれる。

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。アリール基としては、炭素原子数が6～30のアリール基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基およびイオン性親水性基が含まれる。アリール基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニルおよびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ が表すヘテロ環基には、置換基を有するヘテロ環基および無置換のヘテロ環基が含まれる。ヘテロ環基としては、5員または6員環のヘテロ環基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記ヘテロ環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基および2-フリル基が含まれる。

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ が表すアルキルアミノ基には、置換基を有するアルキルアミノ基および無置換のアルキルアミノ基が含まれる。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～30のアルキルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。



Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>、Y<sub>11</sub>、Y<sub>12</sub>、Y<sub>13</sub>、Y<sub>14</sub>、Y<sub>15</sub>、Y<sub>16</sub>、Y<sub>17</sub>およびY<sub>18</sub>が表すアルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。アルコキシ基としては、炭素原子数が1～30のアルコキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシル基およびイオン性親水性基が含まれる。アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>、Y<sub>11</sub>、Y<sub>12</sub>、Y<sub>13</sub>、Y<sub>14</sub>、Y<sub>15</sub>、Y<sub>16</sub>、Y<sub>17</sub>およびY<sub>18</sub>が表すアリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～30のアリールオキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基およびイオン性親水性基が含まれる。アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基およびo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>、Y<sub>11</sub>、Y<sub>12</sub>、Y<sub>13</sub>、Y<sub>14</sub>、Y<sub>15</sub>、Y<sub>16</sub>、Y<sub>17</sub>およびY<sub>18</sub>が表すアミド基には、置換基を有するアミド基および無置換のアミド基が含まれる。前記アミド基としては、炭素原子数が2～30のアミド基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アミド基の例には、アセトアミド基、プロピオンアミド基、ベンズアミド基および3, 5-ジスルホベンズアミド基が含まれる。

Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>、Y<sub>11</sub>、Y<sub>12</sub>、Y<sub>13</sub>、Y<sub>14</sub>、Y<sub>15</sub>、Y<sub>16</sub>、Y<sub>17</sub>およびY<sub>18</sub>が表すアリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基が含まれる。アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～30のアリールアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲン原子およびイオン性親水性基が含まれる。アリールアミノ基の例としては、アニリノ基および2-クロロアニリノ基が含まれる。

Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>、Y<sub>11</sub>、Y<sub>12</sub>、Y<sub>13</sub>、Y<sub>14</sub>、Y<sub>15</sub>、Y<sub>16</sub>、Y<sub>17</sub>およびY<sub>18</sub>が表すウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。ウレイド基としては、炭素原子数が1～30のウレイド基が好ましい。置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。ウレイ

ド基の例には、3-メチルウレイド基、3,3-ジメチルウレイド基および3-フェニルウレイド基が含まれる。

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ が表すスルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基および無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイルアミノ基の例には、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ が表すアルキルチオ基には、置換基を有するアルキルチオ基および無置換のアルキルチオ基が含まれる。アルキルチオ基としては、炭素原子数が1~30のアルキルチオ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキルチオ基の例には、メチルチオ基およびエチルチオ基が含まれる。

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基および無置換のアリールチオ基が含まれる。アリールチオ基としては、炭素原子数が6~30のアリールチオ基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、およびイオン性親水性基が含まれる。アリールチオ基の例には、フェニルチオ基およびp-トリルチオ基が含まれる。

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ が表すアルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2~30のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ が表すスルホンアミド基には、置換基を有するスルホンアミド基および無置換のスルホンアミド基が含まれる。スルホンアミド基としては、炭素原子数が1~30のスルホンアミド基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性

基が含まれる。スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、および3-カルボキシベンゼンスルホンアミドが含まれる。

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ が表すカルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ が表すアルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～30のアルコキシカルボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ が表すヘテロ環オキシ基には、置換基を有するヘテロ環オキシ基および無置換のヘテロ環オキシ基が含まれる。ヘテロ環オキシ基としては、5員または6員環のヘテロ環を有するヘテロ環オキシ基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。ヘテロ環オキシ基の例には、2-テトラヒドロピラニルオキシ基が含まれる。

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ が表すアゾ基には、置換基を有するアゾ基および無置換のアゾ基が含まれる。アゾ基の例には、p-ニトロフェニルアゾ基が含まれる。

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ が表すアシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基および無置換のアシルオキシ基が含まれる。アシルオキシ基としては、炭素原子数1～30のアシルオキシ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ が表すカルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基

および無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ が表すシリルオキシ基には、置換基を有するシリルオキシ基および無置換のシリルオキシ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ基が含まれる。

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ が表すアリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基および無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7～30のアリールオキシカルボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ が表すアリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基および無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7～30のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ が表すイミド基には、置換基を有するイミド基および無置換のイミド基が含まれる。イミド基の例には、N-フタルイミド基およびN-スクシンイミド基が含まれる。

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ がヘテロ環チオ基には、置換基を有するヘテロ環チオ基および無置換のヘテロ環チオ基が含まれる。ヘテロ環チオ基としては、5員または6員環のヘテロ環を有することが好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。ヘテロ環チオ基の例には、2-ピリジルチオ基が含まれる。

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ が表すホスホリル基には、置換基を有するホスホリル基および無置換のホスホリル基が含まれる。ホスホリル基の例には、フェノキシホスホリル基およびフェニルホスホリル基が含まれる。

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ および $Y_{18}$ が表すアシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。アシル基としては、炭素原子数が1～12のアシル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

一般式(I)において、 $a_1 \sim a_4$ 、 $b_1 \sim b_4$ はそれぞれ $X_1 \sim X_4$ および $Y_1 \sim Y_4$ の置換基数を表す。そして $a_1 \sim a_4$ は、それぞれ独立に、0～4の整数であり、 $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ独立に、0～4の整数である。ここで、 $a_1 \sim a_4$ および $b_1 \sim b_4$ が2以上の整数であるとき、複数の $X_1 \sim X_4$ および $Y_1 \sim Y_4$ はそれぞれ同一でも異なっても良い。

$a_1$ および $b_1$ は、 $a_1 + b_1 = 4$ の関係を満たし、それぞれ独立に、0～4の整数を表し、特に好ましいのは、 $a_1$ が1または2を表し、 $b_1$ が3または2を表す組み合わせであり、その中でも $a_1$ が1を表し、 $b_1$ が3を表す組み合わせが最も好ましい。

$a_2$ および $b_2$ は、 $a_2 + b_2 = 4$ の関係を満たし、それぞれ独立に、0～4の整数を表し、特に好ましいのは、 $a_2$ が1または2を表し、 $b_2$ が3または2を表す組み合わせであり、その中でも $a_2$ が1を表し、 $b_2$ が3を表す組み合わせが最も好ましい。

$a_3$ および $b_3$ は、 $a_3 + b_3 = 4$ の関係を満たし、それぞれ独立に、0～4の整数を表し、特に好ましいのは、 $a_3$ が1または2を表し、 $b_3$ が3または2を表す組み合わせであり、その中でも $a_3$ が1を表し、 $b_3$ が3を表す組み合わせが最も好ましい。

$a_4$ および $b_4$ は、 $a_4 + b_4 = 4$ の関係を満たし、それぞれ独立に、0～4の整数を表し、特に好ましいのは、 $a_4$ が1または2を表し、 $b_4$ が3または2を表す組み合わせであり、その中でも $a_4$ が1を表し、 $b_4$ が3を表す組み合わせ

が最も好ましい。

一般式 (II) において、 $a_{11} \sim a_{14}$  はそれぞれ  $X_{11} \sim X_{14}$  の置換基数を表し、それぞれ独立に、0～2の整数を表す。但し、 $a_{11} \sim a_{14}$  すべてが同時に0になることは無い。 $a_{11} \sim a_{14}$  は、それぞれ独立に、1であることが好ましく、特に、 $a_{11} = a_{12} = a_{13} = a_{14} = 1$  であることが好ましい。

Mは、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物、または金属ハロゲン化物を表す。

Mとして好ましいものは、水素原子の他に、金属元素として、Li、Na、K、Mg、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi等が挙げられる。酸化物としては、VO、GeO等が好ましく挙げられる。また、水酸化物としては、 $Si(OH)_2$ 、 $Cr(OH)_2$ 、 $Sn(OH)_2$ 等が好ましく挙げられる。さらに、ハロゲン化物としては、AlCl、 $SiCl_2$ 、VCl、 $VCl_2$ 、VOCl、FeCl、GaCl、ZrCl等が挙げられる。なかでも、Cu、Ni、Zn、Al等が好ましく、Cuが最も好ましい。

また、一般式 (I) および一般式 (II) で表されるフタロシアニン化合物は、L (2価の連結基) を介してPc (フタロシアニン環) が2量体 (例えば、 $Pc-M-L-M-Pc$ ) または3量体を形成してもよく、そのとき複数個存在するMは、それぞれ同一であっても異なるものであってもよい。

Lで表される2価の連結基は、オキシ基-O-、チオ基-S-、カルボニル基-CO-、スルホニル基-SO<sub>2</sub>-、イミノ基-NH-、メチレン基-CH<sub>2</sub>-、およびこれらを組み合わせて形成される基が好ましい。

上記一般式 (I) および一般式 (II) において、フタロシアニン化合物の分子量は750～3000の範囲が好ましく、更に995～2500の範囲の分子量が好ましく、その中でも995～2000の範囲の分子量が好ましく、特に995～1800の範囲の分子量が最も好ましい。

但し、本発明の一般式 (I) および一般式 (II) で表されるフタロシアニン化合物が、L (2価の連結基) を介してPc (フタロシアニン環) が2量体 (

例えば、 $Pc-M-L-M-Pc$ ) または 3 量体を形成する場合において、好ましい分子量、例えば特に好ましい分子量は、上記記載の特に好ましい分子量 (995~1800 の範囲) の 2 倍 (2 量体の場合)、または 3 倍 (3 量体の場合) である。ここで、上記 2 または 3 量体の好ましい分子量は、連結基  $L$  を含んだ値である。

一般式 (I) で表されるフタロシアニン化合物は、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$  および  $Y_4$  の少なくとも 1 つはイオン性親水性基であるかまたはイオン性親水性基を置換基として有する基である。

一般式 (II) で表されるフタロシアニン化合物は、 $X_{11}$ 、 $X_{12}$ 、 $X_{13}$ 、 $X_{14}$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$  および  $Y_{18}$  の少なくとも 1 つはイオン性親水性基であるかまたはイオン性親水性基を置換基として有する基である。

置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基 ( $-SO_3^-X^+$ )、カルボキシル基 ( $-CO_2^-X^+$ )、および 4 級アンモニウム基 ( $-N^+RR'R''X^-$ )、アシルスルファモイル基 ( $-SO_2N^+X^-COR$ )、スルホニルカルバモイル基 ( $-CON^+X^-SO_2R$ )、スルホニルスルファモイル基 ( $-SO_2N^+X^-SO_2R$ ) 等が含まれる。好ましくは、スルホ基、カルボキシル基および 4 級アンモニウム基であり、特にスルホ基が好ましい。スルホ基、カルボキシル基、アシルスルファモイル基、スルホニルカルバモイル基およびスルホニルスルファモイル基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン (例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)、有機カチオン (例、テトラメチルグアニジウムイオン)、有機およびまたは無機アニオン (例、ハロゲンイオン、メタンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン) が含まれる。なお、上記カッコ内の  $X$  は、水素原子または対イオン、 $R$ 、 $R'$ 、 $R''$  は置換基を表す。

一般式 (I) および一般式 (II) で表されるフタロシアニン化合物は、一分子中にイオン性親水性基またはイオン性親水性基を置換基として有する基が少なくとも 1 つ存在しているので、水性媒体中に対する溶解性または分散性が良好となる。このような観点から、上記一般式 (I) および一般式 (II) で表さ

れるフタロシアニン化合物としては、一分子中にイオン性親水性基を少なくとも2個有するものが好ましく、複数のイオン性親水性基の少なくとも1個がスルホ基であるものがより好ましく、その中でも一分子中にスルホ基を少なくとも2個有するものが最も好ましい。

一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物として特に好ましい化合物は、下記(i)～(h)の組み合わせを有する化合物である。

(i)  $X_1 \sim X_4$ に関しては、これらが、それぞれ独立に、 $-SO_2-Z$ が好ましい。

(ロ)  $Z$ に関しては、これらが、それぞれ独立に、はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が好ましく、置換アルキル基が最も好ましい。

(ハ)  $Y_1 \sim Y_4$ に関しては、これらが、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

(ニ)  $a_1 \sim a_4$ はそれぞれ独立に1または2であることが好ましく、特に1であることが好ましい。 $b_1 \sim b_4$ はそれぞれ独立に、3または2であることが好ましく、特に3であることが好ましい。

(ホ)  $M$ は、 $Cu$ 、 $Ni$ 、 $Zn$ または $Al$ であることが好ましく、なかでも $Cu$ であることが最も好ましい。

(ヘ) フタロシアニン化合物の分子量は、750～3000の範囲が好ましく、更に995～2500の範囲の分子量が好ましく、その中でも995～2000の範囲の分子量が好ましく、特に995～1800の範囲の分子量が最も好ましい。

前記一般式(I)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好まし



く、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

一般式 (II) で表されるフタロシアニン化合物として特に好ましい化合物は、下記 (イ) ~ (ト) の組み合わせを有する化合物である。

(イ)  $X_{11} \sim X_{14}$  に関しては、これらが、それぞれ独立に、 $-SO_2NR_1R_2$  が好ましい。

(ロ)  $R_1$  は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

(ハ)  $R_2$  は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が好ましく、置換アルキル基が最も好ましい。更に、 $R_1$  と  $R_2$  のうちの少なくとも一方がイオン性親水性基かイオン性親水性基を置換基として有する基を置換基として有することがより好ましい。

(ニ)  $Y_{11} \sim Y_{18}$  に関しては、これらが、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシシル基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシシル基、およびスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

(ホ)  $a_{11} \sim a_{14}$  は、それぞれ独立に、1 であることが好ましく、特に、 $a_{11} = a_{12} = a_{13} = a_{14} = 1$  であることが好ましい。

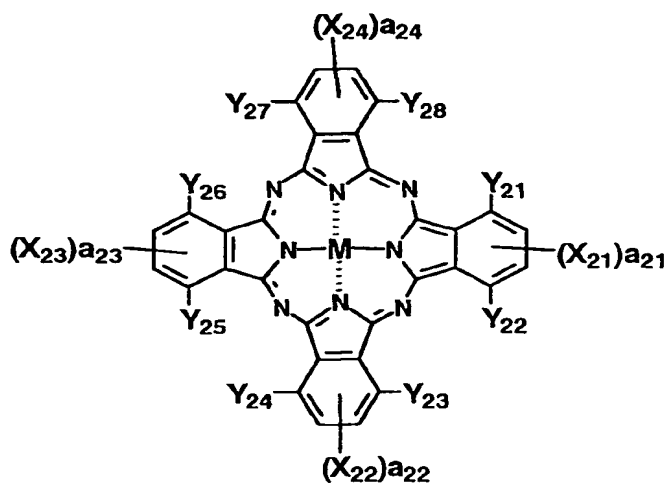
(ヘ)  $M$  は、 $Cu$ 、 $Ni$ 、 $Zn$  または  $Al$  であることが好ましく、なかでも  $Cu$  であることが最も好ましい。

(ト) フタロシアニン化合物の分子量は、750 ~ 3000 の範囲が好ましく、更に 995 ~ 2500 の範囲の分子量が好ましく、その中でも 995 ~ 2000 の範囲の分子量が好ましく、特に 995 ~ 1800 の範囲の分子量が最も好ましい。

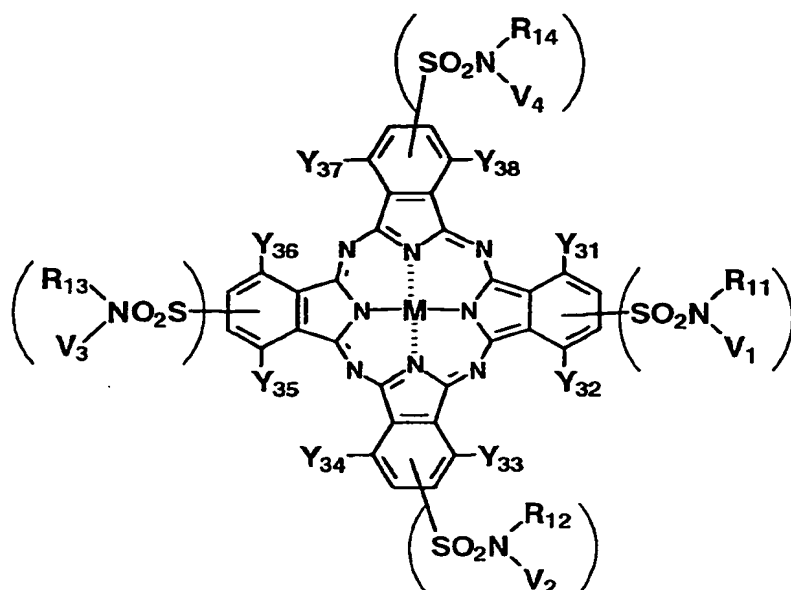
前記一般式 (II) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも 1 つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

一般式 (I) で表されるフタロシアニン化合物の中でも、下記一般式 (III) で表される構造のフタロシアニン化合物がさらに好ましい。また、一般式 (II) で表されるフタロシアニン化合物の中でも、下記一般式 (IV) で表される構造のフタロシアニン化合物がさらに好ましい。以下に、本発明の一般式 (III) および一般式 (IV) で表されるフタロシアニン化合物について詳しく述べる。

### 一般式 (III)



## 一般式 (IV)



前記一般式 (III) において、 $X_{21}$ 、 $X_{22}$ 、 $X_{23}$  および  $X_{24}$  は、それぞれ独立に、 $-SO-Z$  および  $-SO_2-Z$  のいずれかを表し、特に  $-SO_2-Z$  が好ましい。

Z に関しては、一般式 (I) の中の Z と同義であり、好ましい例も同じである。

$Y_{21} \sim Y_{28}$  に関しては、それぞれ独立に一般式 (I) の中の  $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$  とそれぞれ同義であり、好ましい例も同じである。

$a_{21} \sim a_{24}$  は、 $4 \leq a_{21} + a_{22} + a_{23} + a_{24} \leq 8$ 、好ましくは  $4 \leq a_{21} + a_{22} + a_{23} + a_{24} \leq 6$  を満たし、かつそれぞれ独立に 1 または 2 の整数を表す。特に好ましくは  $a_{21} = a_{22} = a_{23} = a_{24} = 1$  の場合である。

M は、前記一般式 (I) における M と同義である。

$X_{21}$ 、 $X_{22}$ 、 $X_{23}$ 、 $X_{24}$ 、 $Y_{21}$ 、 $Y_{22}$ 、 $Y_{23}$ 、 $Y_{24}$ 、 $Y_{25}$ 、 $Y_{26}$ 、 $Y_{27}$  および  $Y_{28}$  の少なくとも 1 つは、イオン性親水性基またはイオン性親水性基を置換基として有する基である。

イオン性親水性基の例は、前記一般式 (I) における  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$  の例と同義であり、好ましい例も同じである。

前記一般式 (IV) において、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$  および  $R_{14}$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

$R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$  および  $R_{14}$  に関する好ましい例は、一般式 (II) の中の  $R_1$  と同義である。

$V_1$ 、 $V_2$ 、 $V_3$  および  $V_4$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

$V_1$ 、 $V_2$ 、 $V_3$  および  $V_4$  の好ましい例は、一般式 (II) の中の  $R_2$  と同義である。

$Y_{31} \sim Y_{38}$  に関しては、それぞれ独立に一般式 (II) の中の  $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$  および  $Y_{18}$  とそれぞれ同義であり、好ましい例も同じである。

M に関しては、一般式 (II) の中の M と同義であり、好ましい例も同様である。

但し、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $V_1$ 、 $V_2$ 、 $V_3$ 、 $V_4$ 、 $X_{31}$ 、 $X_{32}$ 、 $X_{33}$ 、 $X_{34}$ 、 $Y_{31}$ 、 $Y_{32}$ 、 $Y_{33}$ 、 $Y_{34}$ 、 $Y_{35}$ 、 $Y_{36}$ 、 $Y_{37}$  および  $Y_{38}$  の少なくとも 1 つはイオン性親水性基またはイオン性親水性基を置換基として有する基である。

イオン性親水性基の例は、前記一般式 (II) における  $X_{11}$ 、 $X_{12}$ 、 $X_{13}$ 、 $X_{14}$  の例と同義であり、好ましい例も同じである。

上記一般式 (III) および一般式 (IV) で表されるフタロシアニン化合物は、イオン性親水性基またはイオン性親水性基を置換基として有している基が一分子中に少なくとも 1 つ存在しているので、水性媒体中に対する溶解性または分散性が良好となる。このような観点から、上記一般式 (III) および一般式 (IV) で表されるフタロシアニン化合物は、一分子中にイオン性親水性基を少なく

とも2個有するものが好ましく、複数個のイオン性親水性基の少なくとも1個がスルホ基であるものがより好ましく、その中でもフタロシアニン化合物一分子中にスルホ基を少なくとも2個有するものが最も好ましい。

上記一般式(III)および一般式(IV)において、フタロシアニン化合物の分子量は750～3000の範囲が好ましく、更に995～2500の範囲の分子量が好ましく、995～2000の範囲の分子量が特に好ましく、995～1800の範囲の分子量が最も好ましい。

但し、本発明の一般式(III)および一般式(IV)で表されるフタロシアニン化合物が、L(2価の連結基)を介してPc(フタロシアニン環)が2量体(例えば、Pc-M-L-M-Pc)または3量体を形成する場合において、好ましい分子量、例えば特に好ましい分子量は、上記記載の特に好ましい分子量(995～1800の範囲)の2倍(2量体の場合)、または3倍(3量体の場合)である。ここで、上記2または3量体の好ましい分子量は、連結基Lを含んだ値である。

一般式(III)で表されるフタロシアニン化合物として特に好ましい化合物は、下記(イ)～(ヘ)の組み合わせを有する化合物である。

(イ)  $X_{21} \sim X_{24}$  に関しては、それぞれ独立に、 $-SO_2-Z$  が好ましい。

(ロ) Zに関しては、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が好ましく、置換アルキル基が最も好ましい。

(ハ)  $Y_{21} \sim Y_{28}$  に関しては、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、およびスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

(ニ)  $a_{11} \sim a_{14}$  は、それぞれ独立に、1または2であることが好ましく、特に  $a_{11} = a_{12} = a_{13} = a_{14} = 1$  であることが好ましい。

(ホ) Mは、Cu、Ni、ZnまたはAlであることが好ましく、なかでもCuであることが最も好ましい。

(ヘ) フタロシアニン化合物の分子量は、750～2500の範囲が好ましく、更に995～2500の範囲の分子量が好ましく、その中でも995～2000の範囲の分子量が好ましく、特に995～1800の範囲の分子量が最も好ましい。

前記一般式(III)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

一般式(IV)で表されるフタロシアニン化合物として特に好ましい化合物は、下記(イ)～(ホ)の組み合わせを有する化合物である。

(イ)  $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ および $R_{14}$ は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

(ロ)  $V_{11}$ 、 $V_{12}$ 、 $V_{13}$ および $V_{14}$ は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が好ましく、置換アルキル基が最も好ましい。更に、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $V_{11}$ 、 $V_{12}$ 、 $V_{13}$ および $V_{14}$ のうちの少なくとも一つがイオン性親水性基であるかもしくはイオン性親水性基を置換基として有する基であることがより好ましい。

(ハ)  $Y_{31} \sim Y_{38}$ に関しては、これらが、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、およびスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

(ニ) Mは、Cu、Ni、ZnまたはAlであることが好ましく、なかでもC

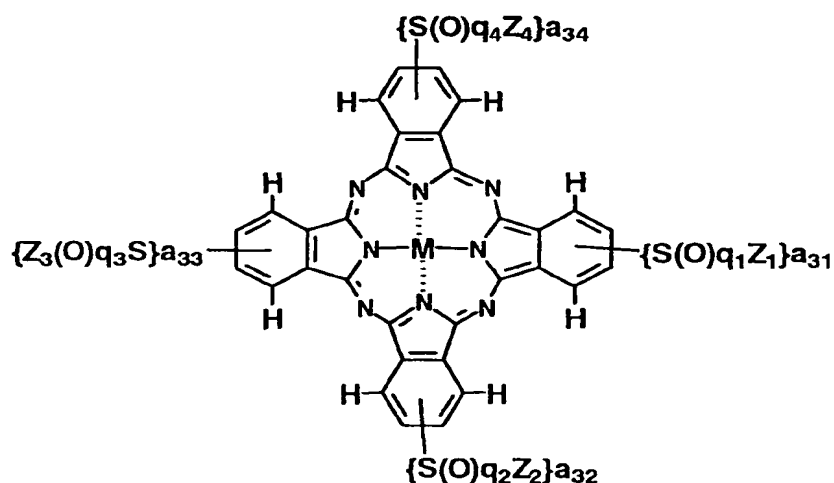
uであることが最も好ましい。

(ホ) フタロシアニン化合物の分子量は750～2500の範囲が好ましく、更に995～2500の範囲の分子量が好ましく、その中でも995～2000の範囲の分子量が好ましく、特に995～1800の範囲の分子量が最も好ましい。

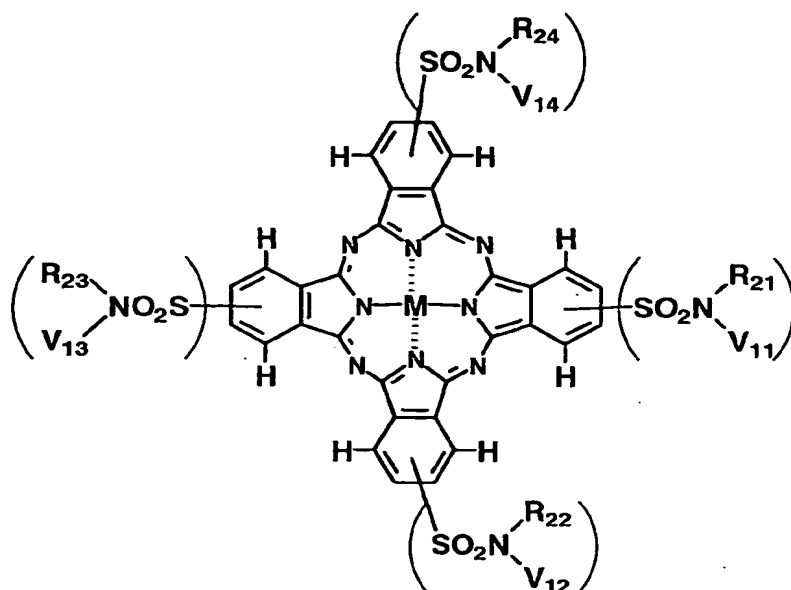
前記一般式(IV)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

一般式(III)で表されるフタロシアニン化合物の中でも、下記一般式(V)で表される構造のフタロシアニン化合物がさらに好ましい。また、一般式(IV)で表されるフタロシアニン化合物の中でも、下記一般式(VI)で表される構造のフタロシアニン化合物がさらに好ましい。以下に、本発明の一般式(V)および/または一般式(VI)で表されるフタロシアニン化合物について詳しく述べる。

一般式(V)



## 一般式 (VI)



一般式 (V) 中、 $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $Z_3$ 、 $Z_4$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、特に置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基が最も好ましい。

$Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $Z_3$ および $Z_4$ が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。アルキル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が1～12のアルキル基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、およびハロゲン原子およびイオン性親水性基が含まれる。アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、セーブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピルおよび4-スルホブチルが含まれる。

$Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $Z_3$ および $Z_4$ が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。シクロアルキル基



としては、置換基を除いたときの炭素原子数が5～12のシクロアルキル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。シクロアルキル基の例には、シクロヘキシル基が含まれる。

Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub>およびZ<sub>4</sub>が表すアルケニル基には、置換基を有するアルケニル基および無置換のアルケニル基が含まれる。アルケニル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が2～12のアルケニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルケニル基の例には、ビニル基、アリル基等が含まれる。

Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub>およびZ<sub>4</sub>が表すアラルキル基としては、置換基を有するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含まれる。アラルキル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が7～12のアラルキル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アラルキル基の例には、ベンジル基、および2-フェネチル基が含まれる。

Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub>およびZ<sub>4</sub>が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。アリール基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が6～12のアリール基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基およびイオン性親水性基が含まれる。アリール基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニルおよびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub>およびZ<sub>4</sub>が表すヘテロ環基には、置換基を有するヘテロ環基および無置換のヘテロ環基が含まれる。

Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub>およびZ<sub>4</sub>が表すヘテロ環基としては、それぞれ独立に飽和ヘテロ環であっても、不飽和ヘテロ環であってもよい。

Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub>およびZ<sub>4</sub>が表すヘテロ環基は、それぞれ独立に、さらに他の環と縮合環を形成していてもよい。

Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub>およびZ<sub>4</sub>が表すヘテロ環基としては、5員または6員環のヘテロ環基が好ましい。

Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub>およびZ<sub>4</sub>が表すヘテロ環基を、置換位置を省略してヘテロ環

の形で例示するが、置換位置は限定されるものではなく、例えばピリジンであれば、2位、3位、4位で置換することが可能である。ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、ベンゾピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、ベンゾピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ピロリジン、ピベリジン、ピベラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。中では芳香族ヘテロ環基が好ましく、その好ましい例を先と同様に例示すると、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾールが挙げられる。

$Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $Z_3$ および $Z_4$ が表すヘテロ環基が更に置換基を有する場合の置換基の例としては、アルキル基 ( $R-$ )、アルコキシ基 ( $RO-$ )、アルキルアミノ基 ( $RNH-$ 、 $RR'N-$ )、カルバモイル基 ( $-CONHR$ )、スルファモイル基 ( $-SO_2NHR$ )、スルホニルアミノ基 ( $-NH SO_2R$ )、ハロゲン原子、イオン性親水性基が含まれる (なお前記 $R$ 、 $R'$ はアルキル基、フェニル基を表し、さらにこれらはイオン性親水性基を有してもよい)。

$q_1$ 、 $q_2$ 、 $q_3$ 、 $q_4$ は、それぞれ独立に、1または2の整数を表し、特に2であることが好ましく、その中でも $q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = 2$ であることが最も好ましい。

$a_{31}$ 、 $a_{32}$ 、 $a_{33}$ 、 $a_{34}$ は、それぞれ独立に、1または2の整数を表し、特に1であることが好ましく、その中でも $a_{31} = a_{32} = a_{33} = a_{34} = 1$ であることが最も好ましい。

$M$ は、前記一般式 (I) における $M$ と同義である。

$Z_{11}$ 、 $Z_{12}$ 、 $Z_{13}$ および $Z_{14}$ の少なくとも1つはイオン性親水性基を置換基として有する。

イオン性親水性基の例は、前記一般式 (I) における Z の例と同義であり、好ましい例も同じである。

フタロシアニン化合物の分子量は 750 ~ 2500 の範囲が好ましく、更に 995 ~ 2500 の範囲の分子量が好ましく、その中でも 995 ~ 2000 の範囲の分子量が好ましく、特に 995 ~ 1800 の範囲の分子量が最も好ましい。

一般式 (VI) 中、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、特に水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

$V_{11}$ 、 $V_{12}$ 、 $V_{13}$ 、 $V_{14}$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、特に置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基が最も好ましい。

$R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $V_{11}$ 、 $V_{12}$ 、 $V_{13}$  および  $V_{14}$  が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。アルキル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が 1 ~ 12 のアルキル基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、およびハロゲン原子およびイオン性親水性基が含まれる。アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、トール、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピルおよび 4-スルホブチルが含まれる。

$R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $V_{11}$ 、 $V_{12}$ 、 $V_{13}$  および  $V_{14}$  が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。シクロアルキル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数

が5～12のシクロアルキル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。シクロアルキル基の例には、シクロヘキシル基が含まれる。

$R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $V_{11}$ 、 $V_{12}$ 、 $V_{13}$ および $V_{14}$ が表すアルケニル基には、置換基を有するアルケニル基および無置換のアルケニル基が含まれる。アルケニル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が2～12のアルケニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルケニル基の例には、ビニル基、アリル基等が含まれる。

$R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $V_{11}$ 、 $V_{12}$ 、 $V_{13}$ および $V_{14}$ が表すアラルキル基としては、置換基を有するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含まれる。アラルキル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が7～12のアラルキル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アラルキル基の例には、ベンジル基、および2-フェネチル基が含まれる。

$R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $V_{11}$ 、 $V_{12}$ 、 $V_{13}$ および $V_{14}$ が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。アリール基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が6～12のアリール基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基およびイオン性親水性基が含まれる。アリール基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニルおよびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

$R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $V_{11}$ 、 $V_{12}$ 、 $V_{13}$ および $V_{14}$ が表すヘテロ環基には、置換基を有するヘテロ環基および無置換のヘテロ環基が含まれる。

$R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $V_{11}$ 、 $V_{12}$ 、 $V_{13}$ および $V_{14}$ が表すヘテロ環基としては、それぞれ独立に、飽和ヘテロ環であっても、不飽和ヘテロ環であってもよい。

$R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $V_{11}$ 、 $V_{12}$ 、 $V_{13}$ および $V_{14}$ が表すヘテロ環基は、それぞれ独立に、さらに他の環と縮合環を形成していてもよい。

$R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $V_{11}$ 、 $V_{12}$ 、 $V_{13}$ および $V_{14}$ が表すヘテロ環基としては、5員または6員環のヘテロ環基が好ましい。

$R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $V_{11}$ 、 $V_{12}$ 、 $V_{13}$ および $V_{14}$ が表すヘテロ環お

よびその縮合環の好ましいものは、5～6員含窒素ヘテロ環（さらに他の環と縮合環を形成可）である。但し、 $W_1$ 、 $W_2$ 、 $W_3$ 、 $W_4$ が、それぞれ独立に、6員含窒素ヘテロ環（さらに他の環と縮合環を形成可）を形成する場合、6員含窒素ヘテロ環を構成する窒素原子数は1個または2個である（6員含窒素ヘテロ環を構成する窒素原子数が3個以上のもの、例えばトリアジン環等は除く）。

$R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $V_{11}$ 、 $V_{12}$ 、 $V_{13}$ および $V_{14}$ が表すヘテロ環基を、置換位置を省略してヘテロ環の形で例示するが、置換位置は限定されるものではなく、例えばピリジンであれば、2位、3位、4位で置換することが可能である。

即ち、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、ベンゾピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフエン、ベンゾチオフエン、ピラゾール、ベンゾピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ピロリジン、ピベリジン、ピベラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。中でも、芳香族ヘテロ環基が好ましく、その好ましい例を先と同様に例示すると、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾールが挙げられる。

$R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $V_{11}$ 、 $V_{12}$ 、 $V_{13}$ および $V_{14}$ が表すヘテロ環基が更に置換基を有する場合の置換基の例としては、アルキル基（R-）、アルコキシ基（RO-）、アルキルアミノ基（RNH-、RR'N-）、カルバモイル基（-CONHR）、スルファモイル基（-SO<sub>2</sub>NHR）、スルホニルアミノ基（-NH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>R）、ハロゲン原子、イオン性親水性基が含まれる（なお前記R、R'はアルキル基、フェニル基を表し、さらにこれらはイオン性親水性基を有してもよい）。

Mは、前記一般式（II）におけるMと同義であり、好ましい例も同じである。

但し、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $V_{11}$ 、 $V_{12}$ 、 $V_{13}$ および $V_{14}$ の少なくとも1つはイオン性親水性基を置換基として有する。

イオン性親水性基の例は、前記一般式 (II) における $X_{11}$ 、 $X_{12}$ 、 $X_{13}$ 、 $X_{14}$ の例と同義であり、好ましい例も同じである。

フタロシアニン化合物の分子量は750～2500の範囲が好ましく、更に995～2500の範囲の分子量が好ましく、その中でも995～2000の範囲の分子量が好ましく、特に995～1800の範囲の分子量が最も好ましい。

上記一般式 (V) および一般式 (VI) で表されるフタロシアニン化合物は、一分子中に少なくとも1つはイオン性親水性基またはイオン性親水性基を置換基として有している基であるので、水性媒体中に対する溶解性または分散性が良好となる。このような観点から、上記一般式 (V) および一般式 (VI) で表されるフタロシアニン化合物としては、一分子中にイオン性親水性基を少なくとも2個有するものが好ましく、複数個のイオン性親水性基の少なくとも1個がスルホ基であるものが好ましく、その中でもフタロシアニン化合物一分子中スルホ基を少なくとも2個有するものが最も好ましい。

一般式 (V) で表されるフタロシアニン化合物として特に好ましい化合物は、下記 (イ) ～ (ヘ) の組み合わせを有する化合物である。

(イ)  $Z_1 \sim Z_4$  に関しては、これらが、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、特に置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基が好ましく、イオン性親水性基を置換基として有するアルキル基が最も好ましい。

(ロ)  $q_1$ 、 $q_2$ 、 $q_3$ 、 $q_4$  は、それぞれ独立に、1または2の整数を表し、特に2であることが好ましく、その中でも $q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = 2$ であることが最も好ましい。

(ハ)  $a_{31}$ 、 $a_{32}$ 、 $a_{33}$ 、 $a_{34}$  は、それぞれ独立に、1または2の整数を表し、特に1であることが好ましく、その中でも $a_{31} = a_{32} = a_{33} = a_{34} = 1$ である

ことが最も好ましい

(ニ) Mは、Cu、Ni、ZnまたはAlであることが好ましく、なかでもCuであることが最も好ましい。

(ホ) フタロシアニン化合物の分子量は750～2500の範囲が好ましく、更に995～2500の範囲の分子量が好ましく、その中でも995～2000の範囲の分子量が好ましく、特に995～1800の範囲の分子量が最も好ましい。

(ヘ) 一般式(V)で表されるフタロシアニン化合物は、分子内に少なくとも1つ以上のイオン性親水性基を有しているので、水性媒体中に対する溶解性または分散性が良好となる。このような観点から、上記一般式(V)で表されるフタロシアニン化合物は、一分子中にイオン性親水性基を少なくとも2個有するものが好ましく、複数個のイオン性親水性基の少なくとも1個がスルホ基であるものが好ましく、その中でもフタロシアニン化合物一分子中にスルホ基を少なくとも2個有するものが最も好ましい。

前記一般式(V)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

一般式(VI)で表されるフタロシアニン化合物として特に好ましい化合物は、下記(イ)～(ホ)の組み合わせを有する化合物である。

(イ)  $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ に関しては、これらが、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、特に水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子が最も好ましい。

(ロ)  $V_{11}$ 、 $V_{12}$ 、 $V_{13}$ 、 $V_{14}$ に関しては、これらが、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換も

しくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、特に置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が好ましく、その中でもイオン性親水性基を置換基として有するアルキル基が最も好ましい。

(ハ) Mは、Cu、Ni、ZnまたはAlであることが好ましく、なかでもCuであることが最も好ましい。

(ニ) フタロシアニン化合物の分子量は750～2500の範囲が好ましく、更に995～2500の範囲の分子量が好ましく、その中でも995～2000の範囲の分子量が好ましく、特に995～1800の範囲の分子量が最も好ましい。

(ホ) 一般式(VI)で表されるフタロシアニン化合物は、分子内に少なくとも1つのイオン性親水性基を有しているので、水性媒体中に対する溶解性または分散性が良好となる。このような観点から、上記一般式(VI)で表されるフタロシアニン化合物は、一分子中にイオン性親水性基を少なくとも2個有するものが好ましく、複数個のイオン性親水性基の少なくとも1個がスルホ基であるものが好ましく、その中でも一分子中にスルホ基を少なくとも2個有するものが最も好ましい。

前記一般式(VI)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

以下に、本発明の一般式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)および(VI)で表されるフタロシアニン化合物について詳しく述べる。

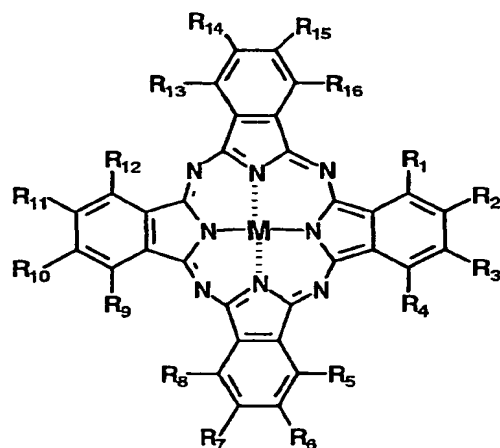
従来フタロシアニン誘導体は、特定の置換基の導入位置(場合によっては導入数)が異なる異性体の混合物として用いられており、本発明の化合物(一般式(II)～(VI)で表される化合物:特定の置換基を特定の位置に特定の数選択的に導入された特定の構造のフタロシアニン誘導体)は、従来分離して認識されていない特定の構造の新規な化合物であり、その特定の構造が及ぼす性能は、高機能性を付与したインクジェット用水溶性染料および該水溶性染料合成中間体として極めて有用であり、(特定の置換基の導入位置異性体を混合した



系すなわち従来のフタロシアニン系誘導体では、目的とする高いレベルの性能を発現不可能である）また、有用な化学・医薬・農業有機化合物中間体となり得る化合物である。

一般に、インクジェット記録用インク組成物として種々のフタロシアニン誘導体を使用することが知られている。下記一般式（VII）で表されるフタロシアニン誘導体は、その合成時において不可避免的に置換基  $R_n$  ( $n=1\sim16$ ) の置換位置 ( $R_1$ : 1位 $\sim R_{16}$ : 16位とここで定義する) 異性体を含む場合があるが、これら置換位置異性体は互いに区別することなく同一誘導体として見なしている場合が多い。また、 $R$  の置換基に異性体が含まれる場合も、これらを区別することなく、同一のフタロシアニン誘導体として見なしている場合が多い。

一般式（VII）



本明細書中で定義するフタロシアニン化合物において構造が異なる場合とは、一般式（VII）で説明すると、置換基  $R_n$  ( $n=1\sim16$ ) の構成原子種が異なる場合、置換基  $R_n$  の数が異なる場合または置換基  $R_n$  の位置が異なる場合の何れかである。

本発明において、上記一般式（VII）で表されるフタロシアニン化合物の構造が異なる（特に、置換位置）誘導体を以下の三種類に分類して定義する。

$\beta$ -位置換型：（2 および／または 3 位、6 および／または 7 位、10 および／

または 11 位、14 および／または 15 位に特定の置換基を有するフタロシアニン化合物)

$\alpha$ -位置換型：(1 および／または 4 位、5 および／または 8 位、9 および／または 12 位、13 および／または 16 位に特定の置換基を有するフタロシアニン化合物)

$\alpha$ 、 $\beta$ -位混合置換型：(1～16 位に規則性なく、特定の置換基を有するフタロシアニン化合物)

本明細書中において、構造が異なる(特に、置換位置)フタロシアニン化合物の誘導体を説明する場合、上記(1)  $\beta$ -位置換型、(2)  $\alpha$ -位置換型、(3)  $\alpha$ 、 $\beta$ -位混合置換型を使用する。

本発明に用いられるフタロシアニン誘導体は、例えば白井－小林共著、(株)アイピーシー発行「フタロシアニン－化学と機能－」(P. 1～62)、C. C. Leznoff－A. B. P. Lever 共著、VCH 発行 'Phthalocymanines－Properties and Applications' (P. 1～54) 等に記載、引用もしくはこれらに類似の方法を組み合わせることで合成することができる。

これまで報告されているフタロシアニン化合物は、国際公開 WO 00/17275 号、同 00/08103 号、同 00/08101 号、同 98/41853 号、特開平 10-36471 号などに記載されているように、例えば無置換のフタロシアニン化合物のスルホン化、スルホニルクロライド化、アミド化反応を経て合成することができる。

この場合、スルホン化が(1) フタロシアニン核のどの位置でも起こり得る上に(2) スルホン化される個数も制御が困難である。

従って、このような反応条件でスルホ基を導入した場合には、生成物に導入されたスルホ基の位置と個数は特定できず、必ず置換基の個数や置換位置の異なる混合物を与える。

従ってそれを原料としてフタロシアニン化合物を合成する時には、置換スルファモイル基の個数や置換位置は特定できないので、化合物としては置換基の個数や置換位置の異なる化合物が何種類か含まれる混合物として得られる。

前述したように、例えばスルファモイル基のような電子求引性基を数多くフタロシアニン核に導入すると酸化電位がより貴となり、オゾン耐性が高まる。

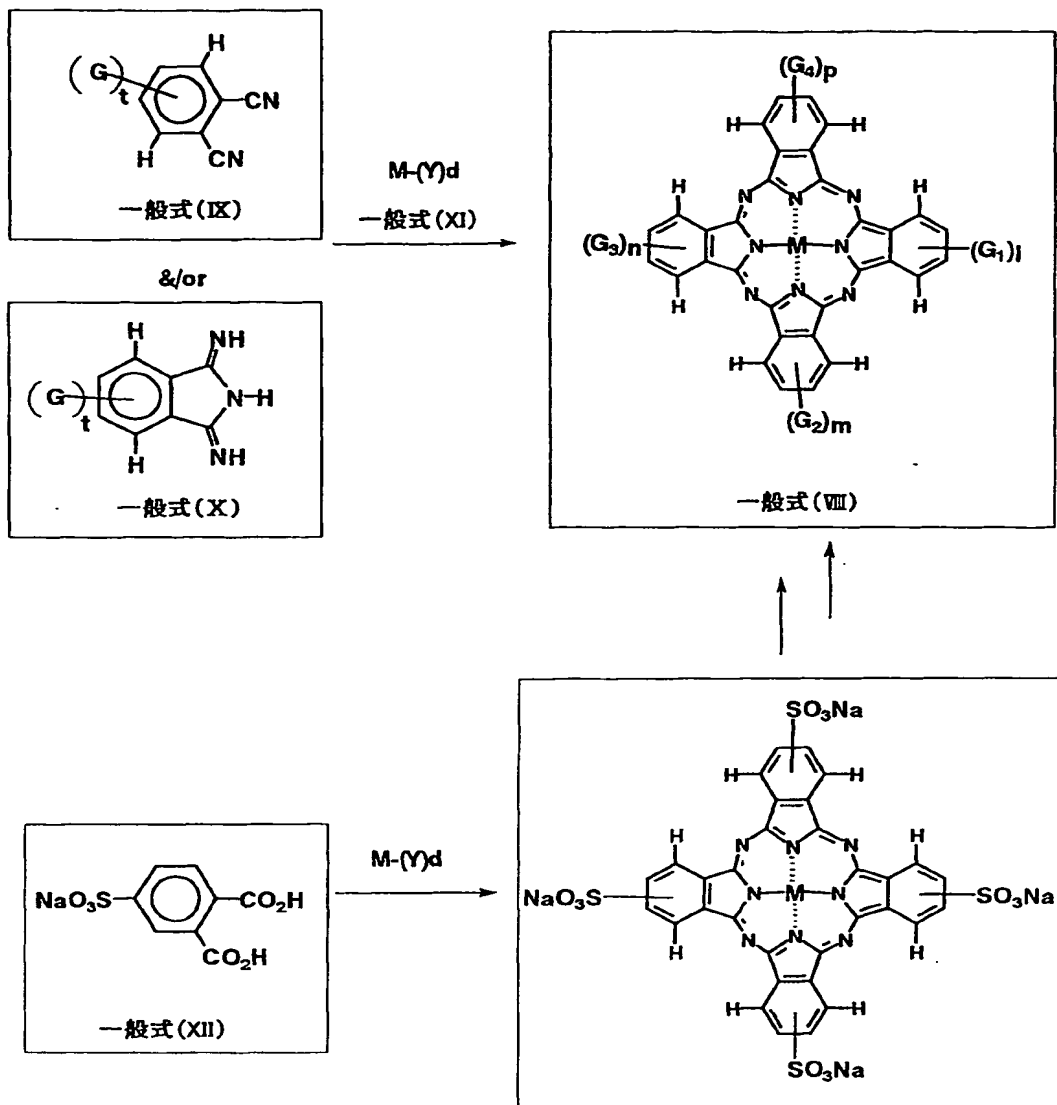
ところが、上記の合成法に従うと、電子求引性基が導入されている個数が少ない、即ち酸化電位がより卑であるフタロシアニン化合物が混入してくることが避けられない。

従って、オゾン耐性を向上させるためには、酸化電位がより卑である化合物の生成を抑えるような合成法を用いることが必要となる。

それに対して、本発明の上記一般式 (I) ~ 一般式 (VI) で表されるフタロシアニン化合物の中で例えば、下記一般式 (VIII) で表されるフタロシアニン化合物は、例えば下記一般式 (IX) で表されるフタロニトリル誘導体および／または下記一般式 (X) で表されるジイミノイソインドリン誘導体と下記一般式 (XI) で表される金属誘導体を反応させることにより合成される。

一方、本発明の一般式 (VIII) で表されるフタロシアニン化合物は、一般式 (XII) で表される 4-スルホフタル酸-ナトリウム塩と一般式 (XI) で表される金属誘導体を反応させることにより、フタロシアニン銅 (II) -テトラスルホン酸-4ナトリウムを合成した後、対応するスルホニルクロライドに誘導し、目的とするアミンおよびまたはアニリン誘導体と反応することにより合成することもできる (例えば、 $G_1$ 、 $G_2$ 、 $G_3$  および  $G_4$  が、 $G_1: \{-SO_2N(R_{21})(V_{11})\}$ 、 $G_2: \{-SO_2N(R_{22})(V_{12})\}$ 、 $G_3: \{-SO_2N(R_{23})(V_{13})\}$ 、 $G_4: \{-SO_2N(R_{24})(V_{14})\}$  の場合)。

なお、一般式 (VIII) 中の  $l$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $p$  は、上記一般式 (IX) およびまたは一般式 (X) 中の  $t$  と同義である。また、一般式 (VIII) 中の  $G_1$ 、 $G_2$ 、 $G_3$  および  $G_4$  は、それぞれ独立に、上記一般式 (V) 中の  $G_1: \{-S(O)q_1-Z_1\}$ 、 $G_2: \{-S(O)q_2-Z_2\}$ 、 $G_3: \{-S(O)q_3-Z_3\}$ 、 $G_4: \{-S(O)q_4-Z_4\}$ 、およびまたは一般式 (VI) 中の  $G_1: \{-SO_2N(R_{21})(V_{11})\}$ 、 $G_2: \{-SO_2N(R_{22})(V_{12})\}$ 、 $G_3: \{-SO_2N(R_{23})(V_{13})\}$ 、 $G_4: \{-SO_2N(R_{24})(V_{14})\}$  を表す。



一般式 (XI) :  $M-(Y)_d$

一般式 (XI) 中、Mは上記一般式 (I) ~ (VI) のMと同一であり、Yはハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの1価または2価の配位子を示し、dは1~4の整数である。

一般式 (XI) で示される金属誘導体としては、Al、Si、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Ru、Rh、Pd、In、Sn、Pt、Pbのハロゲン化物、カルボン酸誘導体、硫酸塩、硝酸塩、カルボニル化合物、

酸化物、錯体等が挙げられる。具体例としては塩化銅、臭化銅、沃化銅、塩化ニッケル、臭化ニッケル、酢酸ニッケル、塩化コバルト、臭化コバルト、酢酸コバルト、塩化鉄、塩化亜鉛、臭化亜鉛、沃化亜鉛、酢酸亜鉛、塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、塩化アルミニウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、アセチルアセトンマンガン、塩化マンガン、塩化鉛、酢酸鉛、塩化インジウム、塩化チタン、塩化スズ等が挙げられる。

金属誘導体と一般式 (IX) で示されるフタロニトリル化合物の使用量は、モル比で 1 : 3 ~ 1 : 6 が好ましい。

また、金属誘導体と一般式 (X) で示されるジイミノイソインドリン誘導体の使用量は、モル比で 1 : 3 ~ 1 : 6 が好ましい。

反応は、通常、溶媒の存在下に行われる。溶媒としては、沸点 80 °C 以上、好ましくは 130 °C 以上の有機溶媒が用いられる。例えば n-アミルアルコール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、1-オクタノール、2-エチルヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エトキシエタノール、プロポキシエタノール、ブトキシエタノール、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、トリクロロベンゼン、クロロナフタレン、スルフォラン、ニトロベンゼン、キノリン、尿素等がある。溶媒の使用量はフタロニトリル化合物の 1 ~ 100 質量倍、好ましくは 5 ~ 20 質量倍である。

反応において、触媒として 1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン (DBU) 或いはモリブデン酸アンモニウムを添加しても良い。添加量はフタロニトリル化合物および/またはジイミノイソインドリン誘導体 1 モルに対して、0.1 ~ 10 倍モル好ましくは 0.5 ~ 2 倍モルである。

反応温度は 80 ~ 300 °C、好ましくは 100 ~ 250 °C の反応温度の範囲にて行なうのが好ましく、130 ~ 230 °C の反応温度の範囲にて行なうのが特に好ましい。80 °C 以下では反応速度が極端に遅い。300 °C 以上ではフタロシアニン化合物の分解が起こる可能性がある。

反応時間は2～20時間、好ましくは5～15時間の反応時間の範囲にて行なうのが好ましく、5～10時間の反応時間の範囲にて行なうのが特に好ましい。2時間以下では未反応原料が多く存在し、20時間以上ではフタロシアニン化合物の分解が起こる可能性がある。

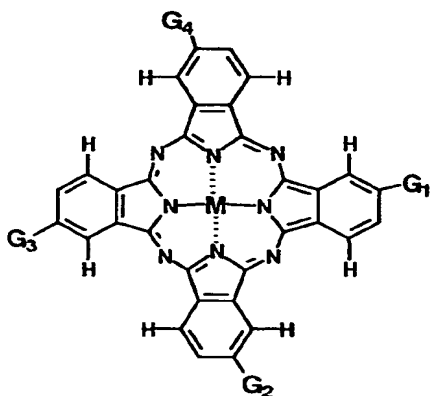
これらの反応によって得られる生成物は通常の有機合成反応の後処理方法に従って処理した後、精製してあるいは精製せずに製品として用いられる。

即ち、例えば、反応系から遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶やカラムクロマトグラフィー（例えば、ゲルパーメーションクロマトグラフィー（SEPHADEX<sup>TM</sup> LH-20：Pharmacia製）等にて精製する操作を単独、あるいは組み合わせて行ない、製品として提供することができる。

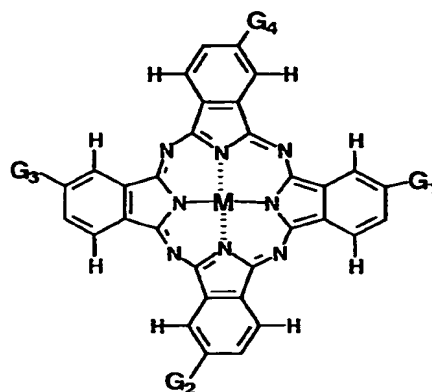
また、反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、または氷に投入し、中和してあるいは中和せずに遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、カラムクロマトグラフィー等にて精製する操作を単独に、あるいは組み合わせて行なった後、製品として提供することができる。

また、反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、または氷に投入し、中和してあるいは中和せずに、有機溶媒／水溶液にて抽出したものを精製せずに、あるいは晶析、カラムクロマトグラフィーにて精製する操作を単独あるいは組み合わせて行なった後、製品として提供することができる。

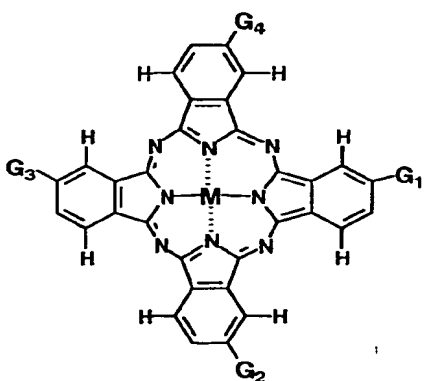
かくして得られる、前記一般式（VIII）で表されるフタロシアニン化合物（例えば：l=m=n=p=1の場合）は、通常、 $G_1(SO_2-Z_1)$ 、 $G_2(SO_2-Z_2)$ 、 $G_3(SO_2-Z_3)$ 、 $G_4(SO_2-Z_4)$  および／または  $G_1\{SO_2N-(R_{21})(V_{11})\}$ 、 $G_2\{SO_2N-(R_{22})(V_{12})\}$ 、 $G_3\{SO_2N-(R_{23})(V_{13})\}$ 、 $G_4\{SO_2N-(R_{24})(V_{14})\}$  の各置換基の導入位置（導入位置はβ位であることは共通）における異性体である下記一般式（a）-1～（a）-4で表される化合物の混合物となっている。



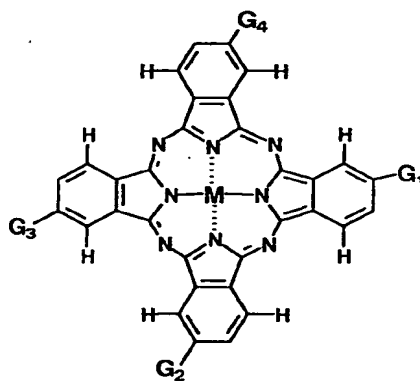
一般式(a)-1



一般式(a)-3



一般式(a)-2



一般式(a)-4

すなわち、上記一般式(a)-1~(a)-4で表される化合物は、 $\beta$ -位置換型(2および/または3位、6および/または7位、10および/または11位、14および/または15位に特定の置換基を有するフタロシアニン化合物)であり、 $\alpha$ 位置換型および $\alpha$ 、 $\beta$ -位混合置換型とは全く構造の異なる(特定の置換基の導入位置が異なる)化合物であり、本発明の目的を達成する手段として極めて重要な構造上の特徴である。

以下に、本発明のフタロシアニン化合物の構造と性能の相関について、(1)画像形成用インクに用いるフタロシアニン化合物の酸化電位、(2)フタロ

シアニン化合物の構造的な特徴、に分けて説明する。

(1) 本発明のフタロシアニン化合物の酸化電位：

本発明では、例えば一般式 (I) 中の  $-\{SO-Z\}$ 、 $-\{SO_2-Z\}$  およびまたは一般式 (II) 中の  $-\{SO_2N-(R_1)(R_2)\}$  で表される、特定の置換基が堅牢性の向上に非常に重要である。

酸化電位 (E<sub>ox</sub>) の値は試料から電極への電子の移りやすさを表わし、その値が大きい (酸化電位が貴である) ほど試料から電極への電子の移りにくい、言い換えれば、酸化されにくいことを表す。

フタロシアニン化合物の構造との関連では、電子求引性基を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性基を導入することにより酸化電位はより卑となる。

本発明では、例えば求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、フタロシアニン骨格に電子求引性基を導入して酸化電位をより貴とすることが望ましい。

従って、電子求引性としての上記特定の置換基  $-\{SO-Z\}$ 、 $-\{SO_2-Z\}$  およびまたは  $-\{SO_2N-(R_1)(R_2)\}$  を、特定の位置 ( $\beta$ -位置換型) に特定の数 {例えば、一般式 (VII) で表されるフタロシアニン母核で説明すると、(2位およびまたは3位)、(6位およびまたは7位)、(10位およびまたは11位)、(14位およびまたは15位) の各組に少なくとも上記の特定の置換基を1個以上含有する}、フタロシアニン母核に選択的に導入した化合物が、対応するフタロシアニン化合物の酸化電位をより貴とすることができると言える。

本発明のフタロシアニン化合物では、いずれも酸化電位が 1.0 V (vs SCE) よりも貴であり、この物性値を有することが形成画像の堅牢性向上に非常に重要であることが見出された。

すなわち、本発明の目的の一つである形成画像の堅牢性改良、即ち保存性改良 (耐光性・耐オゾンガス性等) を達成する手段として極めて重要な構造上の特徴 (フタロシアニン化合物の酸化電位を支配する) である。

(2) フタロシアニン化合物の構造的な特徴：



本発明の一般式 (II)、一般式 (III)、一般式 (IV)、一般式 (V) および一般式 (VI) の化合物は上記  $\beta$ -位置換型 (2 およびまたは 3 位、6 およびまたは 7 位、10 およびまたは 11 位、14 およびまたは 15 位に特定の置換基を有するフタロシアニン化合物) にあたる。

本発明は、上記  $\beta$ -位置換型 (2 およびまたは 3 位、6 およびまたは 7 位、10 およびまたは 11 位、14 およびまたは 15 位に特定の置換基を有するフタロシアニン化合物) に由来する、水溶性フタロシアニン化合物の会合体を有効利用している。

フタロシアニン化合物の会合体とは、2 分子以上のフタロシアニン分子が会合体を形成したものをいう。

本発明の前記フタロシアニン化合物の会合体を利用することにより、単分子分散状態におけるよりも光や熱および酸化性ガス (特にオゾンガス) に対する安定性が著しく向上することを見いだした。

更に、会合体を形成することで形成画像のスペクトル特性 (シアン色相: 画像形成材料用シアン染料として優れた吸収特性) が著しく良化し、且つ、各種被記録材差 (例えば、普通紙、インクジェット用専用紙等) に起因する紙依存性が極めて小さい {色相 (色再現性) 良好・耐水性向上; 例えば、強固な会合体により、存在状態または媒染状態の差が小さいことに起因する} ことも見いだした。

なお、染料が会合しているか否かは、例えば Wright, J.D. 著 (江口太郎訳) 「分子結晶」 (化学同人) で説明されているように、吸収スペクトルにおける吸収極大 ( $\lambda_{\max}$ ) のシフトから容易に判断することができ、一般的には、長波側にシフトする J 会合体、短波側にシフトする H 会合体の 2 つに分類される。本発明においては、水溶性フタロシアニン会合体は吸収極大が短波側にシフトすることで会合体を形成し、この会合体を利用している。

故に、本発明の水溶性フタロシアニン化合物の構造上の特徴、すなわち、特定の置換基 {前記した  $-SO-Z$  および / または  $-SO_2-Z$  および / または  $-SO_2N-(R_1)(R_2)$ } を特定の位置 ( $\beta$ -位置換型) に特定の数、フタロシアニン母核に導入した化合物が、会合状態を促進して形成画像の堅牢性と色

相において最も好ましい構造であることを見出すに至った。

すなわち、上述の効果（会合状態を促進）は、本発明の目的の一つである（１）形成画像の堅牢性改良（保存性改良）を達成する手段として機能し、さらに、もう一つの目的である（２）形成画像の極めて良好なスペクトル特性（シアン色相：画像形成材料用シアン染料として優れた吸収特性）を有する結果となり、且つ、（３）各種被記録材（例えば、普通紙、インクジェット用専用紙等）差に起因する紙依存性が小さくなる。従って、フタロシアニン化合物が $\beta$ -位置換型であることは、これら（１）～（３）を満足するための極めて重要な構造上の特徴（フタロシアニン化合物の会合性促進を支配する）である。

本明細書において、オゾンガス耐性と称しているのは、オゾンガスに対する耐性を代表させて称しているのもであって、オゾンガス以外の酸化性雰囲気に対する耐性をも含んでいる。すなわち、上記の本発明に係る一般式（Ⅰ）で示されるフタロシアニン化合物は、自動車の排気ガスに多い窒素酸化物、火力発電所や工場の排気が多い硫黄酸化物、これらが太陽光によって光化学的にラジカル連鎖反応して生じたオゾンガスや酸素一窒素や酸素一水素ラジカルに富む光化学スモッグ、美容院などの特殊な薬液を使用する場所から発生する過酸化水素ラジカルなど、一般環境中に存在する酸化性ガスに対する耐性が強いことが特長である。したがって、屋外広告や、鉄道施設内の案内など画像の酸化劣化が画像寿命を制約している場合には、本発明に係るフタロシアニン化合物を画像形成材料として用いることによって、酸化性雰囲気耐性、すなわち、オゾンガス耐性を向上させることができる。

以上纏めると、本発明ではいずれの置換型においても、例えば一般式（Ⅰ）中の $-SO-Z$ および $-SO_2-Z$ 、一般式（Ⅱ）中の $-SO_2N-(R_1)(R_2)$ で表される特定の置換基が堅牢性の向上（高酸化電位）に非常に重要であることが見出され、更に、特定の置換基を特定の位置（例えば、 $\alpha$ -位置換型および $\alpha$ 、 $\beta$ -位混合置換型よりは圧倒的に $\beta$ -位置換型の方がより好ましい）に特定の数（例えば、フタロシアニン化合物１分子あたり４個以上８個以下で、かつ一般式（Ⅶ）で表されるフタロシアニン母核で説明すると、（２位およびまたは３位）、（６位およびまたは７位）、（１０位およびまたは１１位）、（

14位およびまたは15位)の各組に少なくとも特定の置換基を1個以上含有する)、フタロシアニン母核に選択的に導入した誘導体(会合性促進)が、本発明の目的を達成する方法として極めて重要な構造上の特徴を有するフタロシアニン化合物であることを確認した。

すなわち、本発明の目的を達成した原因は詳細には不明ではあるが、①良好な分光吸収特性(フタロシアニン化合物の会合状態の促進)、および②高い画像堅牢性(高酸化電位と強固な会合状態の促進により、例えば、フタロシアニン化合物と親電子試薬であるオゾンガスとの酸化反応による褪色を抑制する)を有する本発明のフタロシアニン化合物に、特定の置換基が特定の置換位置に特定の数だけ選択的に導入され、高酸化電位で且つ完全 $\beta$ -位置換型フタロシアニン化合物会合体が生成したことによるものであると考えられる。


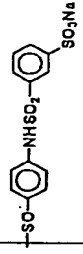
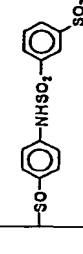
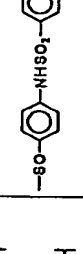
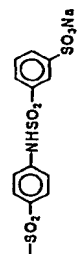
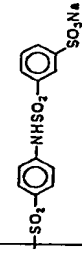


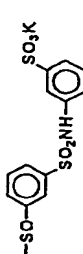
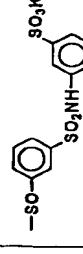
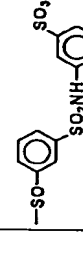
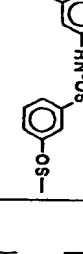
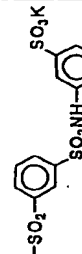
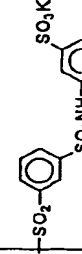
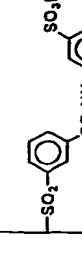
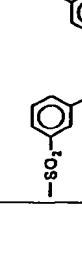
以上、本発明のフタロシアニン化合物の構造と性能の相関について説明したが、これらの特定の置換基による構造上の特徴によってもたらされる色相・光堅牢性・オゾンガス耐性等の向上効果の大きさは、前記先行技術から全く予想することができないものである。

一般式(VII)で表される本発明のフタロシアニン化合物の具体例を、 $R_{11}$ ～ $R_{16}$ を具体的に示すことにより、下記表(例示化合物101～226)に記載するが、本発明に用いられるフタロシアニン化合物は、下記の例に限定されるものではない。

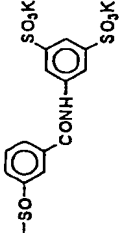
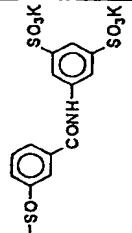
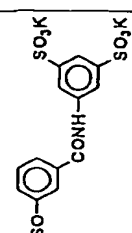
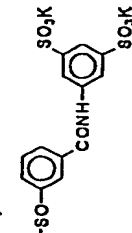
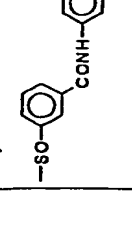
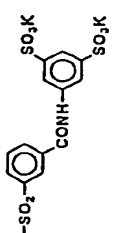
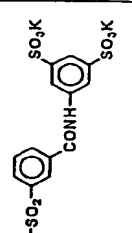
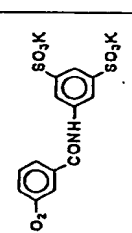
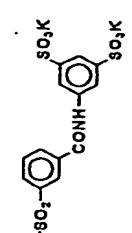
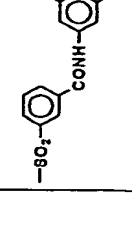
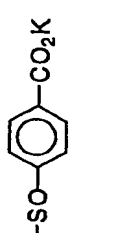
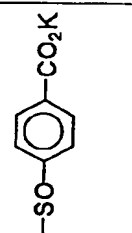
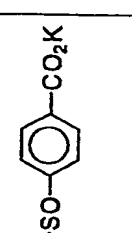
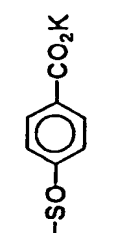
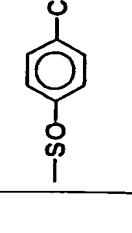
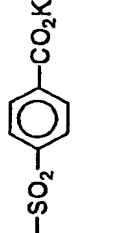
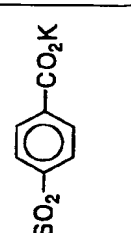
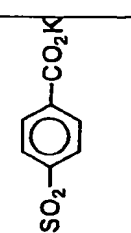
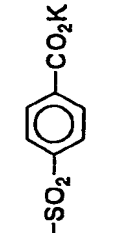
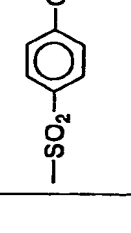
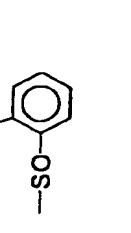
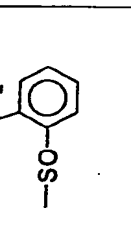
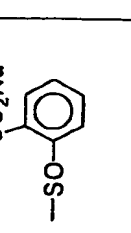
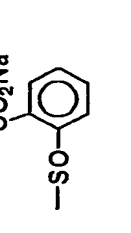
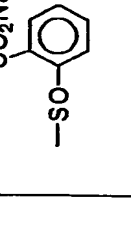
※ 表中、 $(R_1, R_4)$   $(R_2, R_3)$   $(R_5, R_6)$   $(R_7, R_8)$   $(R_9, R_{12})$   $(R_{10}, R_{11})$   $(R_{13}, R_{16})$   $(R_{14}, R_{15})$  の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M	$R_1, R_4$	$R_2, R_3$	$R_5, R_6$	$R_7, R_8$	$R_9, R_{12}$	$R_{10}, R_{11}$	$R_{13}, R_{16}$	$R_{14}, R_{15}$
101	Cu	H, H	H, $-\text{SO}-(\text{CH})_3\text{SO}_3\text{Na}$	H, H	H, $-\text{SO}-(\text{CH})_3\text{SO}_3\text{Na}$	H, H	H, $-\text{SO}-(\text{CH})_3\text{SO}_3\text{Na}$	H, H	H, $-\text{SO}-(\text{CH})_3\text{SO}_3\text{Na}$
102	Cu	H, H	H, $-\text{SO}_2-(\text{CH})_3\text{SO}_3\text{Na}$	H, H	H, $-\text{SO}_2-(\text{CH})_3\text{SO}_3\text{Na}$	H, H	H, $-\text{SO}_2-(\text{CH})_3\text{SO}_3\text{Na}$	H, H	H, $-\text{SO}_2-(\text{CH})_3\text{SO}_3\text{Na}$
103	Cu	H, H	H, $-\text{SO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	H, H	H, $-\text{SO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	H, H	H, $-\text{SO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	H, H	H, $-\text{SO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$
104	Cu	H, H	H, $-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	H, H	H, $-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	H, H	H, $-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	H, H	H, $-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$
105	Cu	H, H	H, $-\text{SO}-(\text{CH})_3\text{SO}_3\text{Na}$ $-\text{SO}-(\text{CH})_3\text{SO}_3\text{Na}$	H, H	H, $-\text{SO}-(\text{CH})_3\text{SO}_3\text{Na}$ $-\text{SO}-(\text{CH})_3\text{SO}_3\text{Na}$	H, H	H, $-\text{SO}-(\text{CH})_3\text{SO}_3\text{Na}$ $-\text{SO}-(\text{CH})_3\text{SO}_3\text{Na}$	H, H	H, $-\text{SO}-(\text{CH})_3\text{SO}_3\text{Na}$ $-\text{SO}-(\text{CH})_3\text{SO}_3\text{Na}$

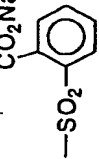
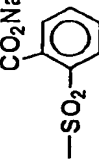
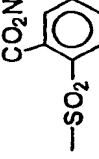
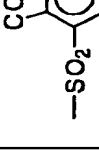

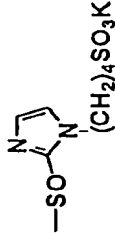
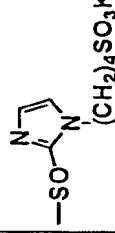
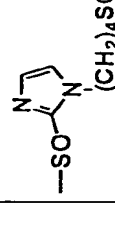
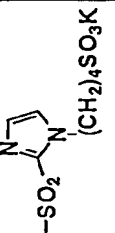
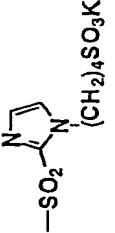
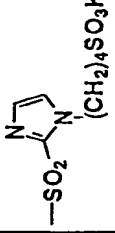
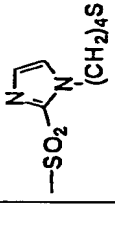
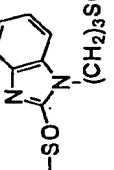
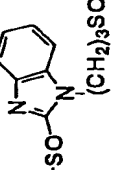
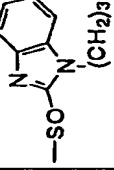
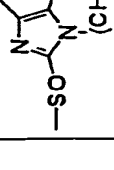
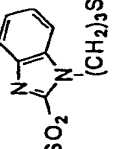
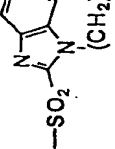
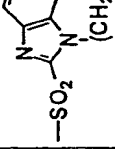
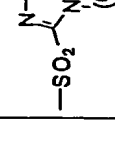
※ 表中、 $(R_1, R_4)$  ( $R_2, R_3$ ) ( $R_5, R_6$ ) ( $R_8, R_7$ ) ( $R_9, R_{12}$ ) ( $R_{10}, R_{11}$ ) ( $R_{13}, R_{16}$ ) ( $R_{14}, R_{15}$ ) ( $R_{14}, R_{15}$ ) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M	$R_1, R_4$	$R_2, R_3$	$R_3, R_8$	$R_6, R_7$	$R_9, R_{12}$	$R_{10}, R_{11}$	$R_{13}, R_{16}$	$R_{14}, R_{15}$
106	Cu	H , H	$-\text{SO}_2-(\text{CH})_3\text{SO}_3\text{Na}$ , $-\text{SO}_2-(\text{CH})_3\text{SO}_3\text{Na}$	H , H	$-\text{SO}_2-(\text{CH})_3\text{SO}_3\text{Na}$ , $-\text{SO}_2-(\text{CH})_3\text{SO}_3\text{Na}$	H , H	$-\text{SO}_2-(\text{CH})_3\text{SO}_3\text{Na}$ , $-\text{SO}_2-(\text{CH})_3\text{SO}_3\text{Na}$	H , H	$-\text{SO}_2-(\text{CH})_3\text{SO}_3\text{Na}$ , $-\text{SO}_2-(\text{CH})_3\text{SO}_3\text{Na}$
107	Cu	H , H	H, 	H , H	H, 	H , H	H, 	H , H	H, 
108	Cu	H , H	H, 	H , H	H, 	H , H	H, 	H , H	H, 
109	Cu	H , H	H, 	H , H	H, 	H , H	H, 	H , H	H, 
110	Cu	H , H	H, 	H , H	H, 	H , H	H, 	H , H	H, 

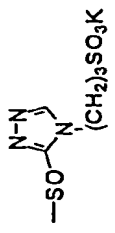
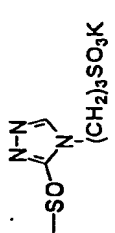
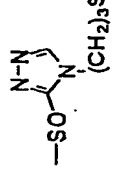
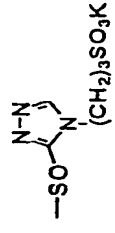
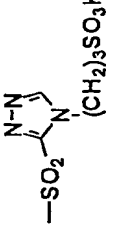
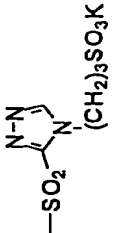
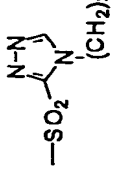
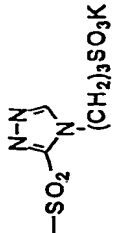
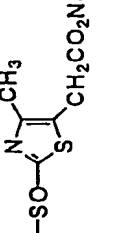
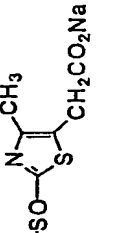
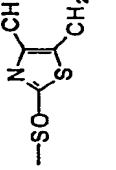
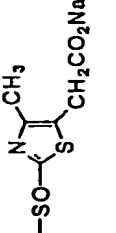
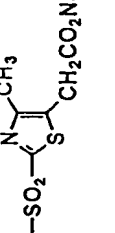
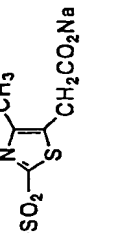
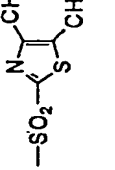
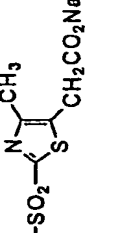
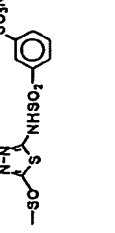
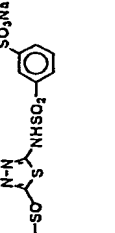
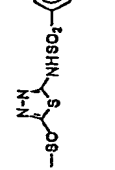
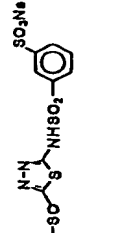
※ 表中、(R<sub>1</sub>R<sub>4</sub>) (R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>) (R<sub>5</sub>R<sub>8</sub>) (R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>) (R<sub>9</sub>R<sub>12</sub>) (R<sub>10</sub>R<sub>11</sub>) (R<sub>13</sub>R<sub>16</sub>) (R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>) の各組みの具体例は、それぞれ独立に異なる。

例示化合物	M	R <sub>1</sub> R <sub>4</sub>	R <sub>2</sub> R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub> R <sub>8</sub>	R <sub>6</sub> R <sub>7</sub>	R <sub>9</sub> R <sub>12</sub>	R <sub>10</sub> R <sub>11</sub>	R <sub>13</sub> R <sub>16</sub>	R <sub>14</sub> R <sub>15</sub>
111	Cu	H , H	H, -SO- 	H, -SO- 	H, -SO- 	H , H	H, -SO- 	H , H	H, -SO- 
112	Cu	H , H	H, -SO <sub>2</sub> - 	H, -SO <sub>2</sub> - 	H, -SO <sub>2</sub> - 	H , H	H, -SO <sub>2</sub> - 	H , H	H, -SO <sub>2</sub> - 
113	Cu	H , H	H, -SO- 	H, -SO- 	H, -SO- 	H , H	H, -SO- 	H , H	H, -SO- 
114	Cu	H , H	H, -SO <sub>2</sub> - 	H, -SO <sub>2</sub> - 	H, -SO <sub>2</sub> - 	H , H	H, -SO <sub>2</sub> - 	H , H	H, -SO <sub>2</sub> - 
115	Cu	H , H	H, -SO- 	H, -SO- 	H, -SO- 	H , H	H, -SO- 	H , H	H, -SO- 

※ 表中、 $(R_1, R_4)$   $(R_2, R_3)$   $(R_5, R_8)$   $(R_6, R_7)$   $(R_9, R_{12})$   $(R_{10}, R_{11})$   $(R_{13}, R_{16})$   $(R_{14}, R_{15})$  の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M	$R_1, R_4$	$R_2, R_3$	$R_5, R_8$	$R_6, R_7$	$R_9, R_{12}$	$R_{10}, R_{11}$	$R_{13}, R_{16}$	$R_{14}, R_{15}$
116	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
117	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
118	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
119	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
120	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 

※ 表中、(R<sub>1</sub>R<sub>4</sub>) (R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>) (R<sub>5</sub>R<sub>8</sub>) (R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>) (R<sub>9</sub>R<sub>12</sub>) (R<sub>10</sub>R<sub>11</sub>) (R<sub>13</sub>R<sub>16</sub>) (R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>) の各組みの具体例は、それぞれ独立に異なる。

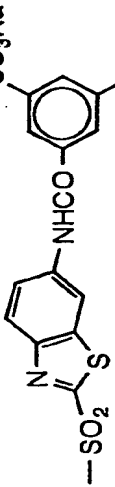
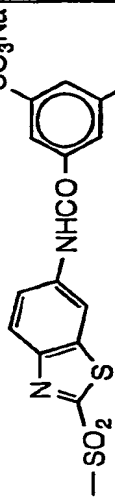
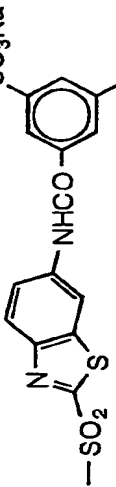
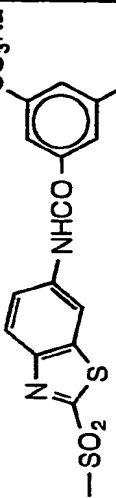
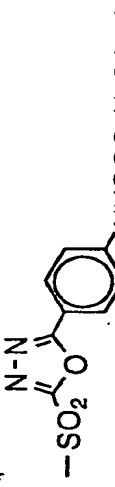
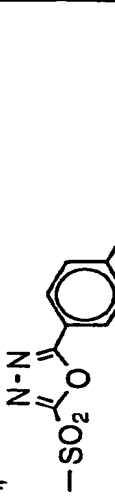
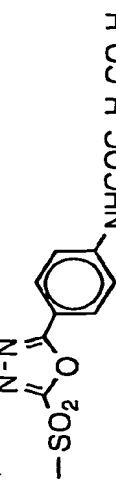
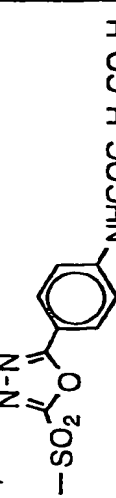
例示化合物	M	R <sub>1</sub> R <sub>4</sub>	R <sub>2</sub> R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub> R <sub>8</sub>	R <sub>6</sub> R <sub>7</sub>	R <sub>9</sub> R <sub>12</sub>	R <sub>10</sub> R <sub>11</sub>	R <sub>13</sub> R <sub>16</sub>	R <sub>14</sub> R <sub>15</sub>
121	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
122	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
123	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
124	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
125	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 



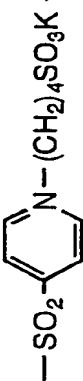
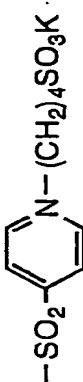
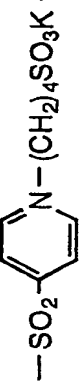
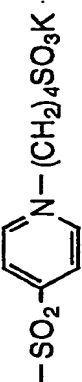
※ 表中、 $(R_1, R_4)$  ( $R_2, R_3$ ) ( $R_5, R_6$ ) ( $R_7, R_8$ ) ( $R_9, R_{12}$ ) ( $R_{10}, R_{11}$ ) ( $R_{13}, R_{16}$ ) ( $R_{14}, R_{15}$ ) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M	$R_1, R_4$	$R_2, R_3$	$R_5, R_6$	$R_7, R_8$
126	Cu	$H$	$H$	$H$	$H$
		$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$
		$H$	$H$	$H$	$H$
		$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$
127	Cu	$H$	$H$	$H$	$H$
		$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$
		$H$	$H$	$H$	$H$
		$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$

※ 表中、 $(R_1, R_4)$  ( $R_2, R_3$ ) ( $R_5, R_6$ ) ( $R_8, R_7$ ) ( $R_9, R_{12}$ ) ( $R_{10}, R_{11}$ ) ( $R_{13}, R_{16}$ ) ( $R_{14}, R_{15}$ ) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M	$R_1, R_4$	$R_2, R_3$	$R_5, R_6$	$R_8, R_7$
128	Cu	$H$ · $H$		$H$ · $H$	
		$R_9, R_{12}$	$R_{10}, R_{11}$	$R_{13}, R_{16}$	$R_{14}, R_{15}$
		$H$ · $H$		$H$ · $H$	
		$R_1, R_4$	$R_2, R_3$	$R_5, R_6$	$R_8, R_7$
129	Cu	$H$ · $H$		$H$ · $H$	
		$R_9, R_{12}$	$R_{10}, R_{11}$	$R_{13}, R_{16}$	$R_{14}, R_{15}$
		$H$ · $H$		$H$ · $H$	
		$R_1, R_4$	$R_2, R_3$	$R_5, R_6$	$R_8, R_7$

※ 表中、 $(R_1, R_4)$   $(R_2, R_3)$   $(R_5, R_8)$   $(R_6, R_7)$   $(R_9, R_{12})$   $(R_{10}, R_{11})$   $(R_{13}, R_{16})$   $(R_{14}, R_{15})$  の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M	$R_1, R_4$	$R_2, R_3$	$R_5, R_8$	$R_6, R_7$
130	Cu	H · H	H <sub>i</sub>	H · H	H <sub>i</sub>
					
		$R_9, R_{12}$	$R_{10}, R_{11}$	$R_{13}, R_{16}$	$R_{14}, R_{15}$
		H · H	H <sub>i</sub>	H · H	H <sub>i</sub>
					


















































63/2

差替え用紙 (規則26)

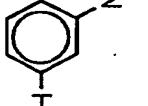
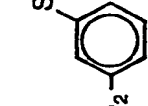
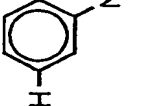
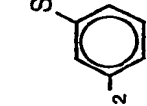
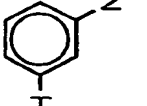
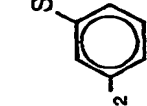
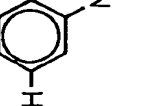
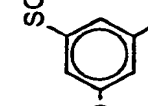
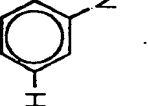
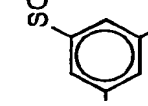
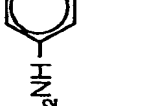
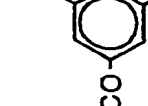
※ 表中、 $(R_1, R_4)$   $(R_2, R_3)$   $(R_5, R_8)$   $(R_6, R_7)$   $(R_9, R_{12})$   $(R_{10}, R_{11})$   $(R_{13}, R_{16})$   $(R_{14}, R_{15})$  の各組みの具体例は、それぞれ独立に限不同である。

例示化合物	M	$R_1, R_4$	$R_2, R_3$	$R_5, R_8$	$R_6, R_7$	$R_9, R_{12}$	$R_{10}, R_{11}$	$R_{13}, R_{16}$	$R_{14}, R_{15}$
131	Cu	H , H	-Cl,  -SO <sub>2</sub> -(CH) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na	H , H	-Cl,  -SO <sub>2</sub> -(CH) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na	H , H	-Cl,  -SO <sub>2</sub> -(CH) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na	H , H	-Cl,  -SO <sub>2</sub> -(CH) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na
132	Cu	H , H	-OCH <sub>3</sub> ,  -SO-(CH) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na	H , H	-OCH <sub>3</sub> ,  -SO-(CH) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na	H , H	-OCH <sub>3</sub> ,  -SO-(CH) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na	H , H	-OCH <sub>3</sub> ,  -SO-(CH) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na
133	Cu	H , H	-CN,  -SO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> K	H , H	-CN,  -SO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> K	H , H	-CN,  -SO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> K	H , H	-CN,  -SO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> K
134	Ni	H , H	-SO <sub>2</sub> -(CH) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na , -SO <sub>2</sub> -(CH) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na	H , H	-SO <sub>2</sub> -(CH) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na , -SO <sub>2</sub> -(CH) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na	H , H	-SO <sub>2</sub> -(CH) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na , -SO <sub>2</sub> -(CH) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na	H , H	-SO <sub>2</sub> -(CH) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na , -SO <sub>2</sub> -(CH) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na
135	Zn	H , H	H,  -SO <sub>2</sub> -(CH) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na	H , H	H,  -SO <sub>2</sub> -(CH) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na	H , H	H,  -SO <sub>2</sub> -(CH) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na	H , H	H,  -SO <sub>2</sub> -(CH) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na

※ 表中、(R<sub>1</sub>R<sub>4</sub>) (R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>) (R<sub>5</sub>R<sub>6</sub>) (R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>) (R<sub>9</sub>R<sub>12</sub>) (R<sub>10</sub>R<sub>11</sub>) (R<sub>13</sub>R<sub>16</sub>) (R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>) の各組みの具体例は、それぞれ独立に異なる。

例示化合物	M	R <sub>1</sub> R <sub>4</sub>	R <sub>2</sub> R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub> R <sub>6</sub>	R <sub>6</sub> R <sub>7</sub>	R <sub>9</sub> R <sub>12</sub>	R <sub>10</sub> R <sub>11</sub>	R <sub>13</sub> R <sub>16</sub>	R <sub>14</sub> R <sub>15</sub>
136	Cu	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na
137	Cu	H, , H	CH <sub>3</sub> , -SO <sub>2</sub> NCH <sub>3</sub> -  SO <sub>3</sub> Na	CH <sub>3</sub> , -SO <sub>2</sub> NCH <sub>3</sub> -  SO <sub>3</sub> Na	CH <sub>3</sub> , -SO <sub>2</sub> NCH <sub>3</sub> -  SO <sub>3</sub> Na	H, , H	CH <sub>3</sub> , -SO <sub>2</sub> NCH <sub>3</sub> -  SO <sub>3</sub> Na	H, , H	CH <sub>3</sub> , -SO <sub>2</sub> NCH <sub>3</sub> -  SO <sub>3</sub> Na
138	Cu	H, , H	H, CH <sub>3</sub> O-  SO <sub>3</sub> Na	H, CH <sub>3</sub> O-  SO <sub>3</sub> Na	H, CH <sub>3</sub> O-  SO <sub>3</sub> Na	H, , H	H, CH <sub>3</sub> O-  SO <sub>3</sub> Na	H, , H	H, CH <sub>3</sub> O-  SO <sub>3</sub> Na
139	Cu	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na
140	Cu	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na
141	Cu	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na
142	Cu	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na
143	Cu	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na
144	Cu	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na
145	Cu	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  SO <sub>3</sub> Na

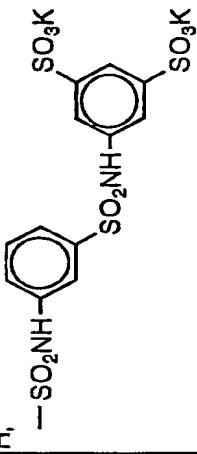
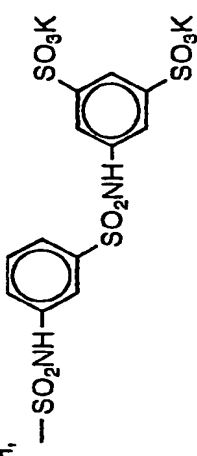
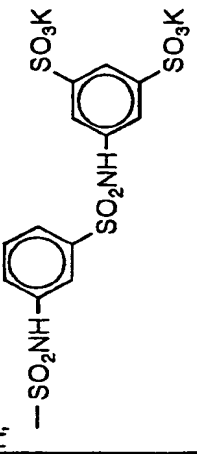
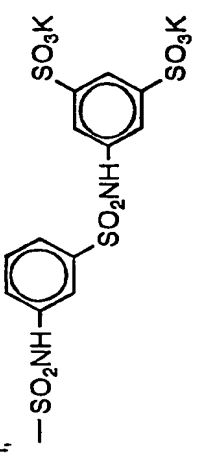
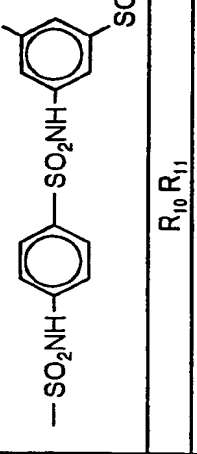
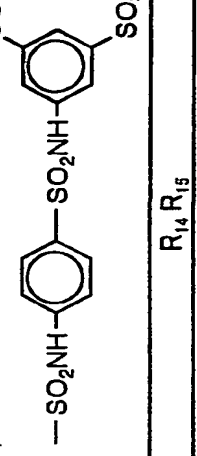
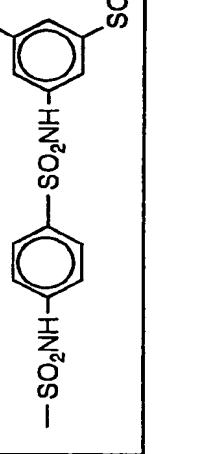
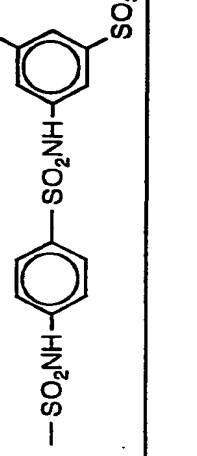
※ 表中、(R<sub>1</sub> R<sub>4</sub>) (R<sub>5</sub> R<sub>8</sub>) (R<sub>6</sub> R<sub>7</sub>) (R<sub>9</sub> R<sub>12</sub>) (R<sub>10</sub> R<sub>11</sub>) (R<sub>13</sub> R<sub>16</sub>) (R<sub>14</sub> R<sub>15</sub>) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M	R <sub>1</sub> R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub> R <sub>8</sub>	R <sub>6</sub> R <sub>7</sub>
146	Cu	H · H	H · H	H <sub>i</sub> -SO <sub>2</sub> NH-  -NH-SO <sub>2</sub> -  -SO <sub>3</sub> Na
		R <sub>9</sub> R <sub>12</sub>	R <sub>10</sub> R <sub>11</sub>	R <sub>14</sub> R <sub>15</sub>
		H · H	H <sub>i</sub> -SO <sub>2</sub> NH-  -NH-SO <sub>2</sub> -  -SO <sub>3</sub> Na	H <sub>i</sub> -SO <sub>2</sub> NH-  -NH-SO <sub>2</sub> -  -SO <sub>3</sub> Na
		R <sub>1</sub> R <sub>4</sub>	R <sub>2</sub> R <sub>3</sub>	R <sub>6</sub> R <sub>7</sub>
147	Cu	H · H	H · H	H <sub>i</sub> -SO <sub>2</sub> NH-  -NHCO-  -SO <sub>3</sub> K
		R <sub>9</sub> R <sub>12</sub>	R <sub>10</sub> R <sub>11</sub>	R <sub>14</sub> R <sub>15</sub>
		H · H	H <sub>i</sub> -SO <sub>2</sub> NH-  -NHCO-  -SO <sub>3</sub> K	H <sub>i</sub> -SO <sub>2</sub> NH-  -NHCO-  -SO <sub>3</sub> K
		R <sub>1</sub> R <sub>4</sub>	R <sub>2</sub> R <sub>3</sub>	R <sub>6</sub> R <sub>7</sub>

※ 表中、 $(R_1 R_4)$   $(R_2 R_3)$   $(R_5 R_6)$   $(R_6 R_7)$   $(R_9 R_{12})$   $(R_{10} R_{11})$   $(R_{13} R_{16})$   $(R_{14} R_{15})$  の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

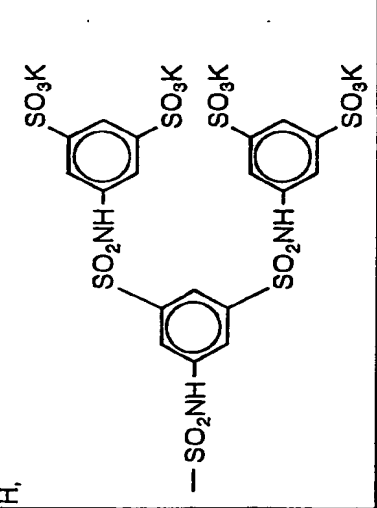
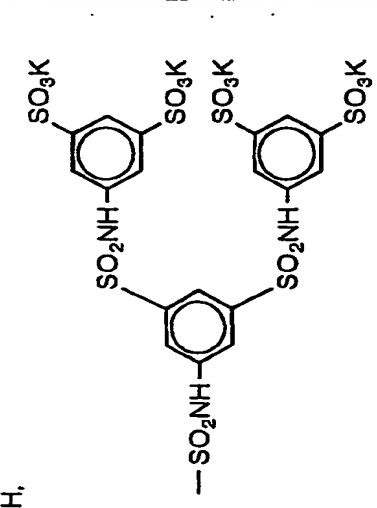
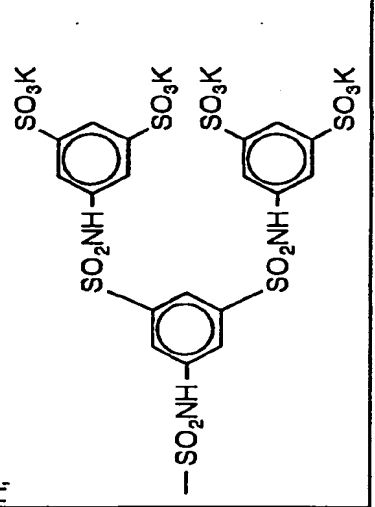
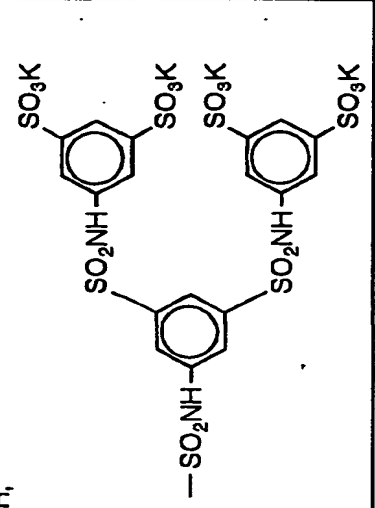
例示化合物	M	$R_1 R_4$	$R_2 R_3$	$R_5 R_6$	$R_6 R_7$
148	Cu	$H$ · $H$	$H_i$	$H$ · $H$	$H_i$
		$R_9 R_{12}$	$R_{10} R_{11}$	$R_{13} R_{16}$	$R_{14} R_{15}$
		$H$ · $H$	$H_i$	$H$ · $H$	$H_i$
		$R_1 R_4$	$R_2 R_3$	$R_5 R_6$	$R_6 R_7$
149	Cu	$H$ · $H$	$H_i$	$H$ · $H$	$H_i$
		$R_9 R_{12}$	$R_{10} R_{11}$	$R_{13} R_{16}$	$R_{14} R_{15}$
		$H$ · $H$	$H_i$	$H$ · $H$	$H_i$
		$R_1 R_4$	$R_2 R_3$	$R_5 R_6$	$R_6 R_7$

※ 表中、(R<sub>1</sub> R<sub>4</sub>) (R<sub>2</sub> R<sub>3</sub>) (R<sub>5</sub> R<sub>8</sub>) (R<sub>6</sub> R<sub>7</sub>) (R<sub>9</sub> R<sub>12</sub>) (R<sub>10</sub> R<sub>11</sub>) (R<sub>13</sub> R<sub>16</sub>) (R<sub>14</sub> R<sub>15</sub>) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

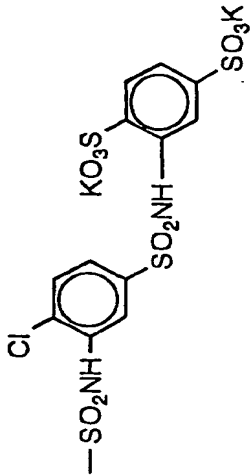
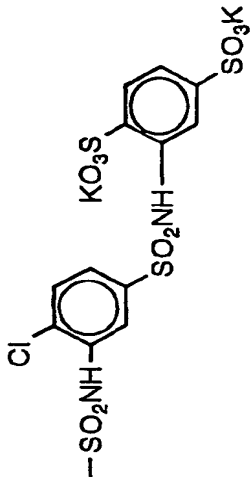
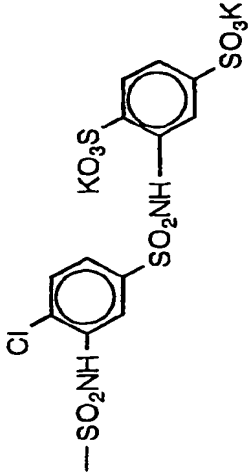
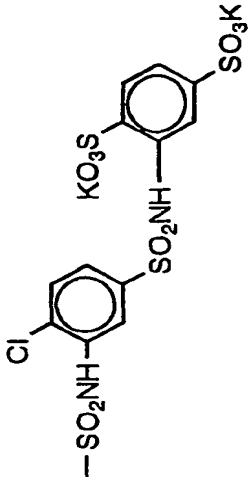
例示化合物	M	R <sub>1</sub> R <sub>4</sub>	R <sub>2</sub> R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub> R <sub>8</sub>	R <sub>6</sub> R <sub>7</sub>
150	Cu	H · H		H · H	
		R <sub>9</sub> R <sub>12</sub>	R <sub>10</sub> R <sub>11</sub>	R <sub>13</sub> R <sub>16</sub>	R <sub>14</sub> R <sub>15</sub>
		H · H		H · H	
		R <sub>1</sub> R <sub>4</sub>	R <sub>2</sub> R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub> R <sub>8</sub>	R <sub>6</sub> R <sub>7</sub>
151	Cu	H · H		H · H	
		R <sub>9</sub> R <sub>12</sub>	R <sub>10</sub> R <sub>11</sub>	R <sub>13</sub> R <sub>16</sub>	R <sub>14</sub> R <sub>15</sub>
		H · H		H · H	
		R <sub>1</sub> R <sub>4</sub>	R <sub>2</sub> R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub> R <sub>8</sub>	R <sub>6</sub> R <sub>7</sub>



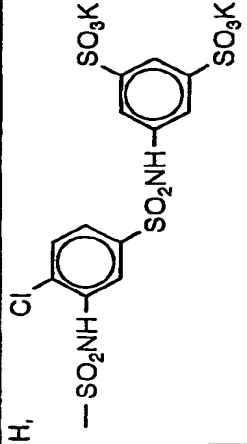
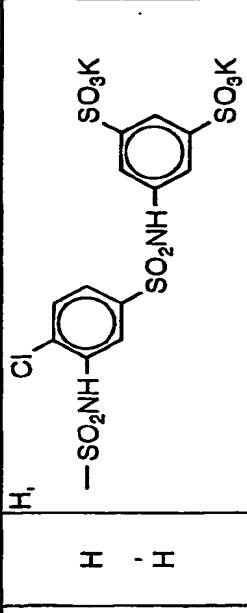
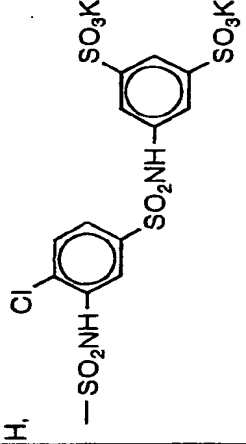
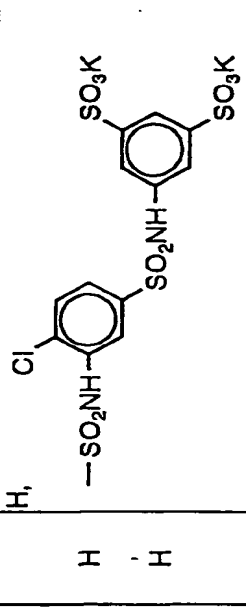
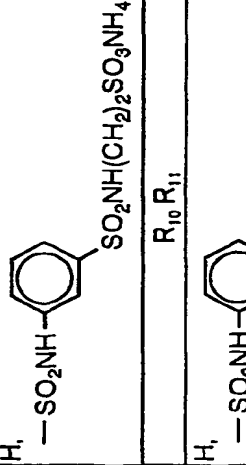
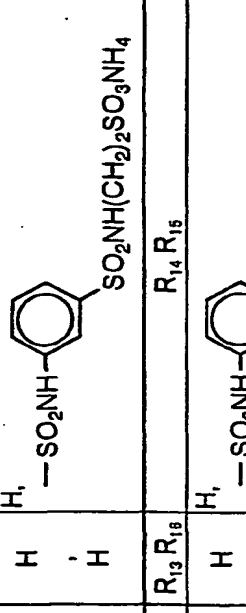
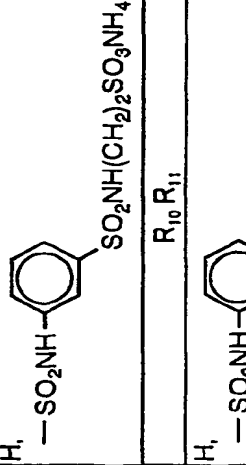
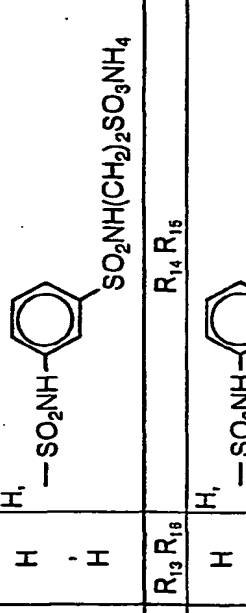
※ 表中、 $(R_1, R_4)$  ( $R_2, R_3$ ) ( $R_5, R_6$ ) ( $R_8, R_7$ ) ( $R_9, R_{12}$ ) ( $R_{10}, R_{11}$ ) ( $R_{13}, R_{16}$ ) ( $R_{14}, R_{15}$ ) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M	$R_1, R_4$	$R_2, R_3$	$R_5, R_6$	$R_8, R_7$
152	Cu	$H \cdot H$		$H \cdot H$	
		$R_9, R_{12}$	$R_{10}, R_{11}$	$R_{13}, R_{16}$	$R_{14}, R_{15}$
		$H \cdot H$		$H \cdot H$	









































※ 表中、 $(R_1 R_4)$   $(R_2 R_3)$   $(R_5 R_8)$   $(R_6 R_7)$   $(R_9 R_{12})$   $(R_{10} R_{11})$   $(R_{13} R_{16})$   $(R_{14} R_{15})$  の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M	$R_1 R_4$	$R_2 R_3$	$R_5 R_8$	$R_6 R_7$
153	Cu	H · H		H,	
		$R_9 R_{12}$	$R_{10} R_{11}$	$R_{13} R_{16}$	$R_{14} R_{15}$
		H · H		H · H	
		H,		H,	

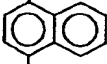

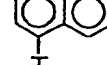



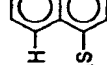
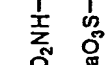
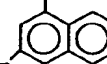
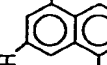
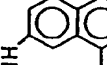
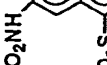
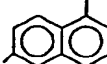
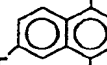
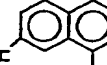
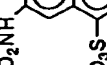
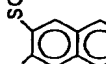
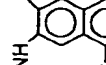
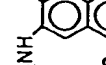

※ 表中、(R<sub>1</sub>, R<sub>4</sub>) (R<sub>5</sub>, R<sub>3</sub>) (R<sub>6</sub>, R<sub>8</sub>) (R<sub>9</sub>, R<sub>7</sub>) (R<sub>10</sub>, R<sub>12</sub>) (R<sub>13</sub>, R<sub>16</sub>) (R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M	R <sub>1</sub> , R <sub>4</sub>	R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub> , R <sub>8</sub>	R <sub>6</sub> , R <sub>7</sub>
154	Cu	H · H		H · H	
		R <sub>9</sub> , R <sub>12</sub>	R <sub>10</sub> , R <sub>11</sub>	R <sub>13</sub> , R <sub>16</sub>	R <sub>14</sub> , R <sub>15</sub>
		H · H		H · H	
		R <sub>9</sub> , R <sub>12</sub>	R <sub>10</sub> , R <sub>11</sub>	R <sub>13</sub> , R <sub>16</sub>	R <sub>14</sub> , R <sub>15</sub>
155	Cu	H · H		H · H	
		R <sub>1</sub> , R <sub>4</sub>	R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub> , R <sub>8</sub>	R <sub>6</sub> , R <sub>7</sub>
		H · H		H · H	
		R <sub>1</sub> , R <sub>4</sub>	R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub> , R <sub>8</sub>	R <sub>6</sub> , R <sub>7</sub>

※ 表中、(R<sub>1</sub>R<sub>4</sub>) (R<sub>2</sub>R<sub>7</sub>) (R<sub>5</sub>R<sub>8</sub>) (R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>) (R<sub>9</sub>R<sub>12</sub>) (R<sub>10</sub>R<sub>11</sub>) (R<sub>13</sub>R<sub>16</sub>) (R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>) (R<sub>14</sub>R<sub>16</sub>) の各組みの具体例は、それぞれ独立に異なるものである。

例示化合物	M	R <sub>1</sub> R <sub>4</sub>	R <sub>2</sub> R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub> R <sub>8</sub>	R <sub>6</sub> R <sub>7</sub>	R <sub>9</sub> R <sub>12</sub>	R <sub>10</sub> R <sub>11</sub>	R <sub>13</sub> R <sub>16</sub>	R <sub>14</sub> R <sub>15</sub>
156	Cu	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>2</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> K	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>2</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> K	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>2</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> K	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>2</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> K
157	Cu	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>2</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>2</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>2</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>2</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na
158	Cu	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
159	Cu	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
160	Cu	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>3</sub> Na	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>3</sub> Na	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>3</sub> Na	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>3</sub> Na
161	Cu	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -CN	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -CN	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -CN	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -CN
162	Zn	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>3</sub> Na	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>3</sub> Na	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>3</sub> Na	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>3</sub> Na
163	Ni	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>3</sub> Na	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>3</sub> Na	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>3</sub> Na	H, , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>3</sub> Na
164	Cu	H, Cl	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>3</sub> Na	H, Cl	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>3</sub> Na	H, Cl	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>3</sub> Na	H, Cl	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>3</sub> Na
165	Cu	H, SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>3</sub> Na	H, SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>3</sub> Na	H, SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>3</sub> Na	H, SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H, -SO <sub>2</sub> NH-  -SO <sub>3</sub> Na

※ 表中、(R<sub>1</sub>R<sub>4</sub>) (R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>) (R<sub>5</sub>R<sub>8</sub>) (R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>) (R<sub>9</sub>R<sub>12</sub>) (R<sub>10</sub>R<sub>11</sub>) (R<sub>13</sub>R<sub>16</sub>) (R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>) の各組みの具体例は、それぞれ独立に異なる。

例示化合物	M	R <sub>1</sub> R <sub>4</sub>	R <sub>2</sub> R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub> R <sub>8</sub>	R <sub>6</sub> R <sub>7</sub>	R <sub>9</sub> R <sub>12</sub>	R <sub>10</sub> R <sub>11</sub>	R <sub>13</sub> R <sub>16</sub>	R <sub>14</sub> R <sub>15</sub>
166	Cu	H, H, H	H, —SO <sub>2</sub> NH—  —SO <sub>3</sub> Na	H, H, H	H, —SO <sub>2</sub> NH—  —SO <sub>3</sub> Na	H, H, H	H, —SO <sub>2</sub> NH—  —SO <sub>3</sub> Na	H, H, H	H, —SO <sub>2</sub> NH—  —SO <sub>3</sub> Na
167	Cu	H, H, H	H, —SO <sub>2</sub> NH—  —SO <sub>3</sub> Na NaO <sub>3</sub> S—	H, H, H	H, —SO <sub>2</sub> NH—  —SO <sub>3</sub> Na NaO <sub>3</sub> S—	H, H, H	H, —SO <sub>2</sub> NH—  —SO <sub>3</sub> Na NaO <sub>3</sub> S—	H, H, H	H, —SO <sub>2</sub> NH—  —SO <sub>3</sub> Na NaO <sub>3</sub> S—
168	Cu	H, H, H	H, —SO <sub>2</sub> NH—  —SO <sub>3</sub> Na NaO <sub>3</sub> S—	H, H, H	H, —SO <sub>2</sub> NH—  —SO <sub>3</sub> Na NaO <sub>3</sub> S—	H, H, H	H, —SO <sub>2</sub> NH—  —SO <sub>3</sub> Na NaO <sub>3</sub> S—	H, H, H	H, —SO <sub>2</sub> NH—  —SO <sub>3</sub> Na NaO <sub>3</sub> S—
169	Cu	H, H, H	H, —SO <sub>2</sub> NH—  —SO <sub>3</sub> Na NaO <sub>3</sub> S—	H, H, H	H, —SO <sub>2</sub> NH—  —SO <sub>3</sub> Na NaO <sub>3</sub> S—	H, H, H	H, —SO <sub>2</sub> NH—  —SO <sub>3</sub> Na NaO <sub>3</sub> S—	H, H, H	H, —SO <sub>2</sub> NH—  —SO <sub>3</sub> Na NaO <sub>3</sub> S—
170	Cu	H, H, H	H, —SO <sub>2</sub> NH—  —SO <sub>3</sub> Na NaO <sub>3</sub> S—	H, H, H	H, —SO <sub>2</sub> NH—  —SO <sub>3</sub> Na NaO <sub>3</sub> S—	H, H, H	H, —SO <sub>2</sub> NH—  —SO <sub>3</sub> Na NaO <sub>3</sub> S—	H, H, H	H, —SO <sub>2</sub> NH—  —SO <sub>3</sub> Na NaO <sub>3</sub> S—

※ 表中、(R<sub>1</sub>R<sub>4</sub>) (R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>) (R<sub>5</sub>R<sub>8</sub>) (R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>) (R<sub>9</sub>R<sub>12</sub>) (R<sub>10</sub>R<sub>11</sub>) (R<sub>13</sub>R<sub>16</sub>) (R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>) の各組みの具体例は、それぞれ独立に異なる。

例示化合物	M	R <sub>1</sub> R <sub>4</sub>	R <sub>2</sub> R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub> R <sub>8</sub>	R <sub>6</sub> R <sub>7</sub>	R <sub>9</sub> R <sub>12</sub>	R <sub>10</sub> R <sub>11</sub>	R <sub>13</sub> R <sub>16</sub>	R <sub>14</sub> R <sub>15</sub>
171	Cu	H , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H, -SO <sub>2</sub> NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H, -SO <sub>2</sub> NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
172	Cu	H , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H, -SO <sub>2</sub> NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H, -SO <sub>2</sub> NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
173	Cu	H , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H, -SO <sub>2</sub> NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H, -SO <sub>2</sub> NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
174	Ni	H , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H, -SO <sub>2</sub> NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H, -SO <sub>2</sub> NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
175	Cu	H , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H, -SO <sub>2</sub> NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H, -SO <sub>2</sub> NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H , H	H, -SO <sub>2</sub> NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH

※ 表中、 $(R_1, R_4)$  ( $R_2, R_3$ ) ( $R_5, R_6$ ) ( $R_6, R_7$ ) ( $R_9, R_{12}$ ) ( $R_{10}, R_{11}$ ) ( $R_{13}, R_{16}$ ) ( $R_{14}, R_{15}$ ) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

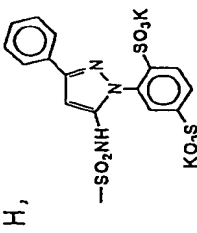
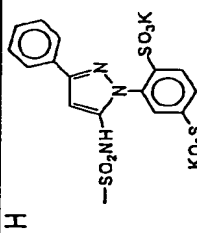
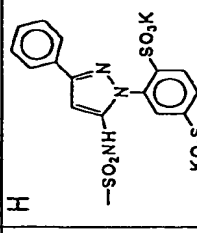
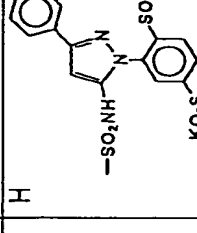
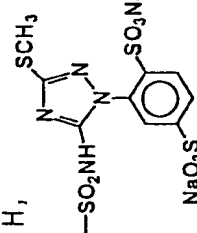
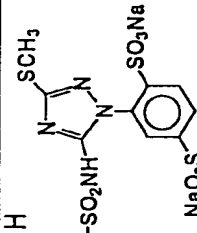
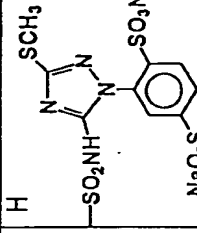
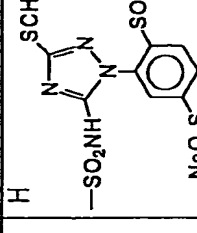
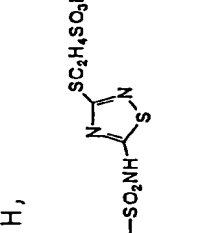
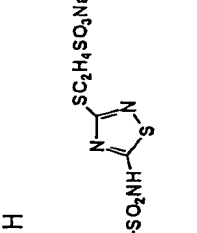
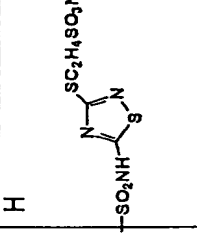
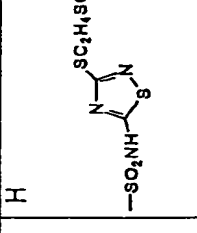
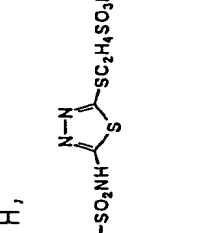
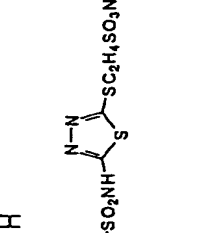
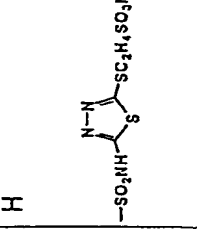
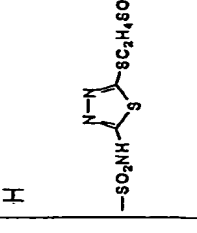
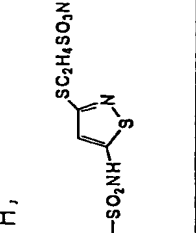
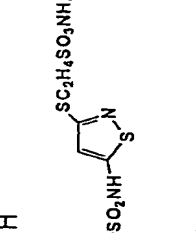
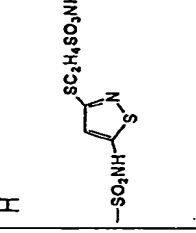
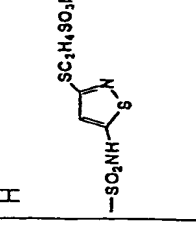
例示化合物	M	$R_1, R_4$	$R_2, R_3$	$R_1, R_{12}$	$R_6, R_7$	$R_9, R_{12}$	$R_{10}, R_{11}$	$R_{13}, R_{16}$	$R_{14}, R_{15}$
176	Zn	H H H	H, —SO <sub>2</sub> NH—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na	H H H	H, —SO <sub>2</sub> NH—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na	H H H	H, —SO <sub>2</sub> NH—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na	H H H	H, —SO <sub>2</sub> NH—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na
177	Cu	H H H	H, —SO <sub>2</sub> NH—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> K	H H H	H, —SO <sub>2</sub> NH—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> K	H H H	H, —SO <sub>2</sub> NH—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> K	H H H	H, —SO <sub>2</sub> NH—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> K
178	Cu	H H H	H, —SO <sub>2</sub> NH—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —SO <sub>3</sub> Na	H H H	H, —SO <sub>2</sub> NH—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —SO <sub>3</sub> Na	H H H	H, —SO <sub>2</sub> NH—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —SO <sub>3</sub> Na	H H H	H, —SO <sub>2</sub> NH—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —SO <sub>3</sub> Na
179	Cu	H H H	H, —SO <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> K) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H H H	H, —SO <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> K) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H H H	H, —SO <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> K) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H H H	H, —SO <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> K) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
180	Cu	H H H	H, —SO <sub>2</sub> NH—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —SO <sub>3</sub> Na	H H H	H, —SO <sub>2</sub> NH—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —SO <sub>3</sub> Na	H H H	H, —SO <sub>2</sub> NH—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —SO <sub>3</sub> Na	H H H	H, —SO <sub>2</sub> NH—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —SO <sub>3</sub> Na

※ 表中、(R<sub>1</sub>, R<sub>4</sub>) (R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>) (R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>) (R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>) (R<sub>9</sub>, R<sub>12</sub>) (R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>) (R<sub>13</sub>, R<sub>16</sub>) (R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

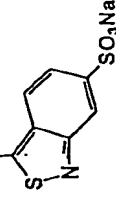
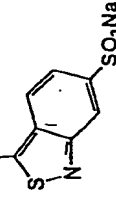
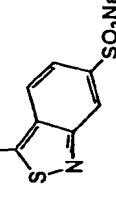
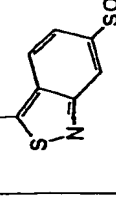
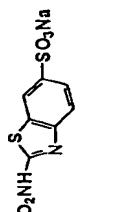
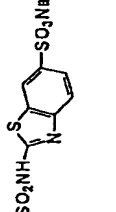
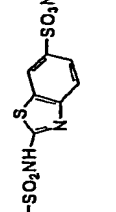
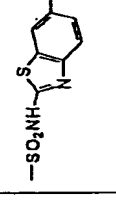
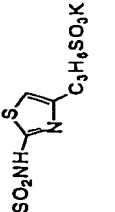
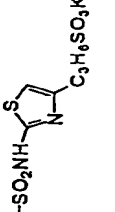
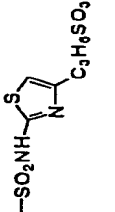
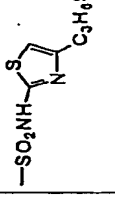
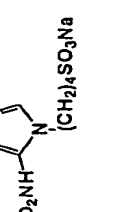
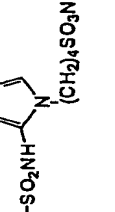
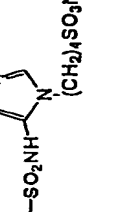
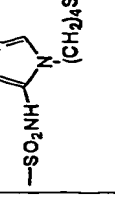
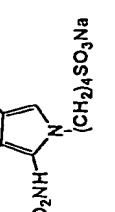
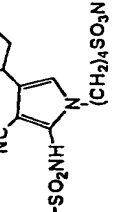
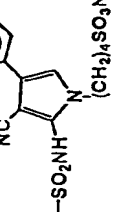
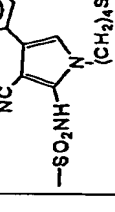
例示化合物	M	R <sub>1</sub> , R <sub>4</sub>	R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub> , R <sub>6</sub>	R <sub>6</sub> , R <sub>7</sub>	R <sub>9</sub> , R <sub>12</sub>	R <sub>10</sub> , R <sub>11</sub>	R <sub>13</sub> , R <sub>16</sub>	R <sub>14</sub> , R <sub>15</sub>
181	Cu	H, H H, H	H, CH <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub> NH- NaO <sub>3</sub> S	H, H H, H	H, CH <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub> NH- NaO <sub>3</sub> S	H, H H, H	H, CH <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub> NH- NaO <sub>3</sub> S	H, H H, H	H, CH <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub> NH- NaO <sub>3</sub> S
182	Cu	H, H H, H	CH <sub>3</sub> , Br -SO <sub>2</sub> NCH <sub>3</sub> Cl SO <sub>3</sub> K	H, H H, H	CH <sub>3</sub> , Br -SO <sub>2</sub> NCH <sub>3</sub> Cl SO <sub>3</sub> K	H, H H, H	CH <sub>3</sub> , Br -SO <sub>2</sub> NCH <sub>3</sub> Cl SO <sub>3</sub> K	H, H H, H	CH <sub>3</sub> , Br -SO <sub>2</sub> NCH <sub>3</sub> Cl SO <sub>3</sub> K
183	Ni	H, H H, H	H, CH <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub> NH- SO <sub>3</sub> K	H, H H, H	H, CH <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub> NH- SO <sub>3</sub> K	H, H H, H	H, CH <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub> NH- SO <sub>3</sub> K	H, H H, H	H, CH <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub> NH- SO <sub>3</sub> K
184	Cu	H, H H, H	H, CH <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub> NH- SO <sub>3</sub> K	H, H H, H	H, CH <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub> NH- SO <sub>3</sub> K	H, H H, H	H, CH <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub> NH- SO <sub>3</sub> K	H, H H, H	H, CH <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub> NH- SO <sub>3</sub> K
185	Zn	H, H H, H	H, CH <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub> NH- NaO <sub>3</sub> S	H, H H, H	H, CH <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub> NH- NaO <sub>3</sub> S	H, H H, H	H, CH <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub> NH- NaO <sub>3</sub> S	H, H H, H	H, CH <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub> NH- NaO <sub>3</sub> S



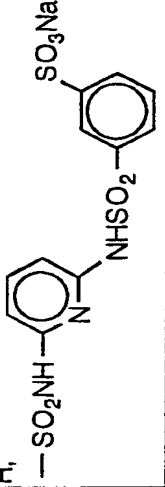
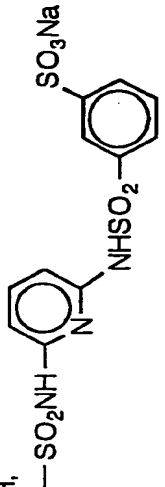
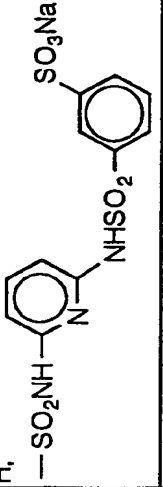
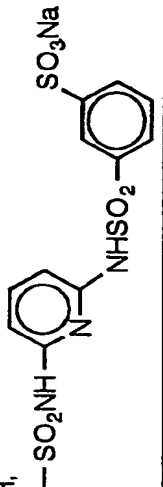
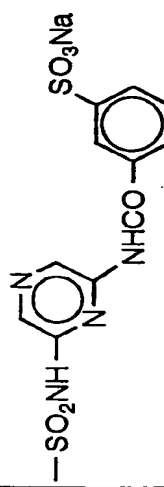
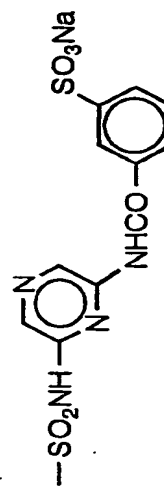
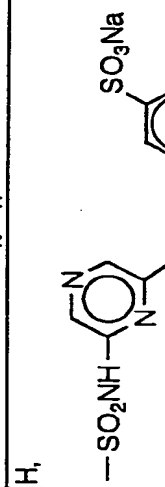
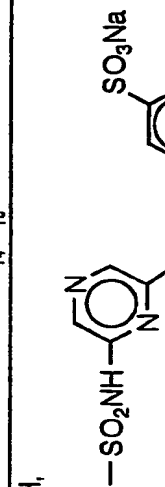
※ 表中、(R<sub>1</sub>R<sub>4</sub>) (R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>) (R<sub>5</sub>R<sub>6</sub>) (R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>) (R<sub>9</sub>R<sub>12</sub>) (R<sub>10</sub>R<sub>11</sub>) (R<sub>13</sub>R<sub>16</sub>) (R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M	R <sub>1</sub> R <sub>4</sub>	R <sub>2</sub> R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub> R <sub>6</sub>	R <sub>6</sub> R <sub>7</sub>	R <sub>9</sub> R <sub>12</sub>	R <sub>10</sub> R <sub>11</sub>	R <sub>13</sub> R <sub>16</sub>	R <sub>14</sub> R <sub>15</sub>
186	Cu	H, H, H	H, 	H, H, H	H, 	H, H, H	H, 	H, H, H	H, 
187	Cu	H, H, H	H, 	H, H, H	H, 	H, H, H	H, 	H, H, H	H, 
188	Cu	H, H, H	H, 	H, H, H	H, 	H, H, H	H, 	H, H, H	H, 
189	Cu	H, H, H	H, 	H, H, H	H, 	H, H, H	H, 	H, H, H	H, 
190	Cu	H, H, H	H, 	H, H, H	H, 	H, H, H	H, 	H, H, H	H, 

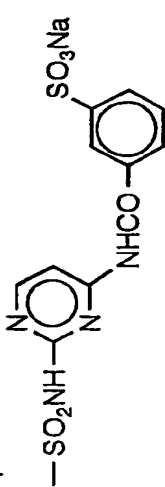
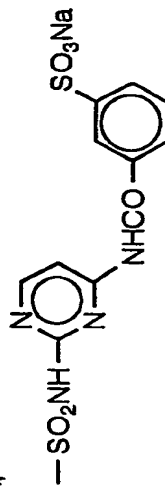
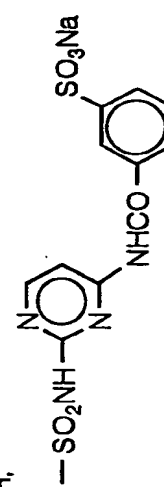
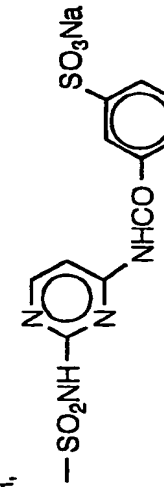
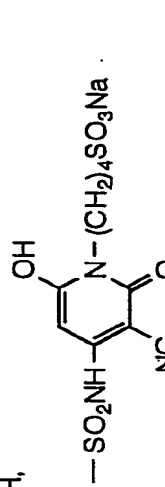
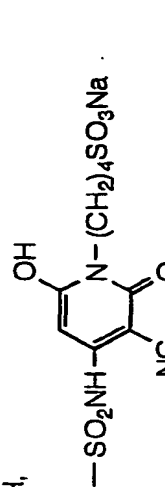
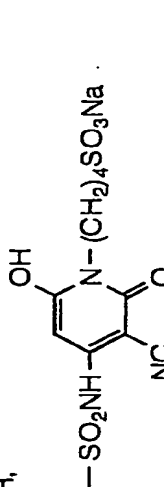
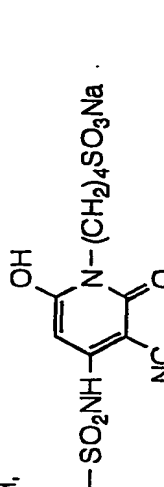
※ 表中、(R<sub>1</sub>R<sub>4</sub>) (R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>) (R<sub>5</sub>R<sub>6</sub>) (R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>) (R<sub>9</sub>R<sub>12</sub>) (R<sub>10</sub>R<sub>11</sub>) (R<sub>13</sub>R<sub>16</sub>) (R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M	R <sub>1</sub> R <sub>4</sub>	R <sub>2</sub> R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub> R <sub>6</sub>	R <sub>6</sub> R <sub>7</sub>	R <sub>9</sub> R <sub>12</sub>	R <sub>10</sub> R <sub>11</sub>	R <sub>13</sub> R <sub>16</sub>	R <sub>14</sub> R <sub>15</sub>
191	Cu	H , H	H, -SO <sub>2</sub> NH 	H , H	H -SO <sub>2</sub> NH 	H , H	H -SO <sub>2</sub> NH 	H , H	H -SO <sub>2</sub> NH 
192	Cu	H , H	H, -SO <sub>2</sub> NH 	H , H	H -SO <sub>2</sub> NH 	H , H	H -SO <sub>2</sub> NH 	H , H	H -SO <sub>2</sub> NH 
193	Cu	H , H	H, -SO <sub>2</sub> NH 	H , H	H -SO <sub>2</sub> NH 	H , H	H -SO <sub>2</sub> NH 	H , H	H -SO <sub>2</sub> NH 
194	Cu	H , H	H, -SO <sub>2</sub> NH 	H , H	H -SO <sub>2</sub> NH 	H , H	H -SO <sub>2</sub> NH 	H , H	H -SO <sub>2</sub> NH 
195	Cu	H , H	H, -SO <sub>2</sub> NH 	H , H	H -SO <sub>2</sub> NH 	H , H	H -SO <sub>2</sub> NH 	H , H	H -SO <sub>2</sub> NH 

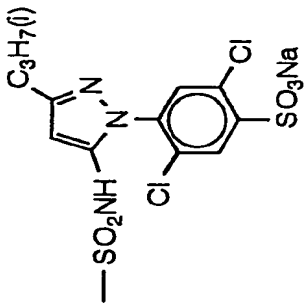
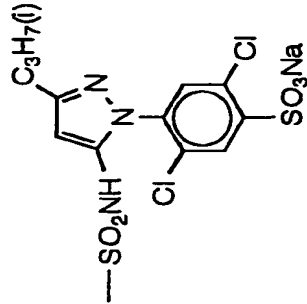
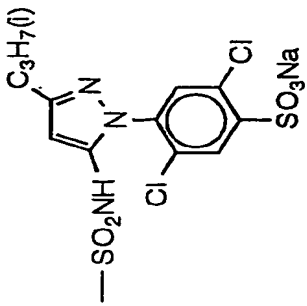
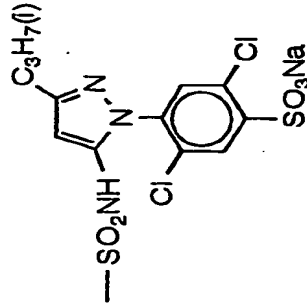
※ 表中、(R<sub>1</sub> R<sub>4</sub>) (R<sub>2</sub> R<sub>3</sub>) (R<sub>5</sub> R<sub>6</sub>) (R<sub>6</sub> R<sub>7</sub>) (R<sub>9</sub> R<sub>12</sub>) (R<sub>10</sub> R<sub>11</sub>) (R<sub>13</sub> R<sub>16</sub>) (R<sub>14</sub> R<sub>15</sub>) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M	R <sub>1</sub> R <sub>4</sub>	R <sub>2</sub> R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub> R <sub>6</sub>	R <sub>6</sub> R <sub>7</sub>
196	Cu	H · H		H · H	
		R <sub>9</sub> R <sub>12</sub>	R <sub>10</sub> R <sub>11</sub>	R <sub>13</sub> R <sub>16</sub>	R <sub>14</sub> R <sub>15</sub>
		H · H		H · H	
		R <sub>1</sub> R <sub>4</sub>	R <sub>2</sub> R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub> R <sub>6</sub>	R <sub>6</sub> R <sub>7</sub>
197	Cu	H · H		H · H	
		R <sub>9</sub> R <sub>12</sub>	R <sub>10</sub> R <sub>11</sub>	R <sub>13</sub> R <sub>16</sub>	R <sub>14</sub> R <sub>15</sub>
		H · H		H · H	
		R <sub>1</sub> R <sub>4</sub>	R <sub>2</sub> R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub> R <sub>6</sub>	R <sub>6</sub> R <sub>7</sub>

※ 表中、(R<sub>1</sub>, R<sub>4</sub>) (R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>) (R<sub>5</sub>, R<sub>8</sub>) (R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>) (R<sub>9</sub>, R<sub>12</sub>) (R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>) (R<sub>13</sub>, R<sub>16</sub>) (R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M	R <sub>1</sub> , R <sub>4</sub>	R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub> , R <sub>8</sub>	R <sub>6</sub> , R <sub>7</sub>
198	Cu	H · H	H <sub>i</sub> —SO <sub>2</sub> NH— 	H · H	H <sub>i</sub> —SO <sub>2</sub> NH— 
		R <sub>9</sub> , R <sub>12</sub>	R <sub>10</sub> , R <sub>11</sub>	R <sub>13</sub> , R <sub>16</sub>	R <sub>14</sub> , R <sub>15</sub>
		H · H	H <sub>i</sub> —SO <sub>2</sub> NH— 	H · H	H <sub>i</sub> —SO <sub>2</sub> NH— 
		R <sub>1</sub> , R <sub>4</sub>	R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub> , R <sub>8</sub>	R <sub>6</sub> , R <sub>7</sub>
199	Cu	H · H	H <sub>i</sub> —SO <sub>2</sub> NH— 	H · H	H <sub>i</sub> —SO <sub>2</sub> NH— 
		R <sub>9</sub> , R <sub>12</sub>	R <sub>10</sub> , R <sub>11</sub>	R <sub>13</sub> , R <sub>16</sub>	R <sub>14</sub> , R <sub>15</sub>
		H · H	H <sub>i</sub> —SO <sub>2</sub> NH— 	H · H	H <sub>i</sub> —SO <sub>2</sub> NH— 
		R <sub>1</sub> , R <sub>4</sub>	R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub> , R <sub>8</sub>	R <sub>6</sub> , R <sub>7</sub>

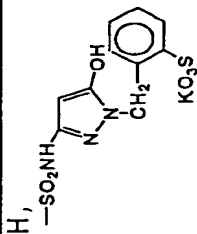
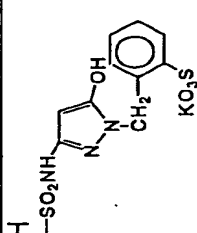
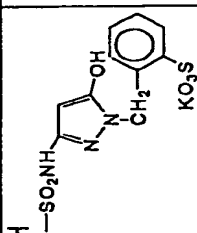
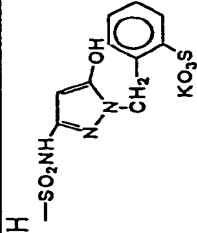
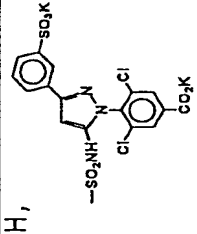
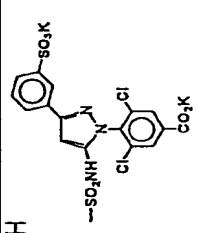
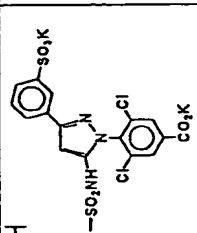
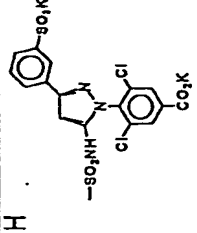
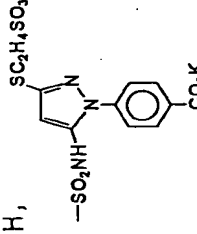
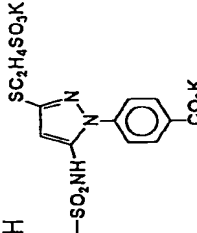
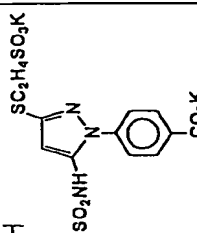
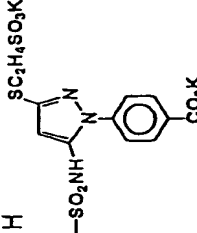
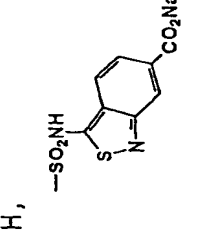
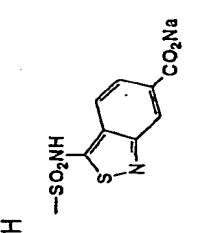
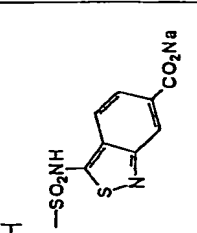
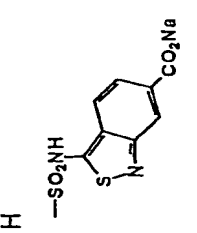
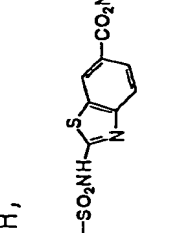
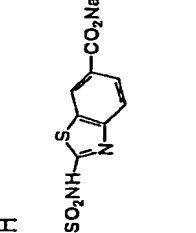
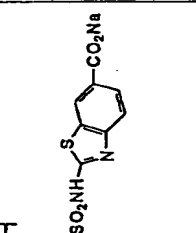
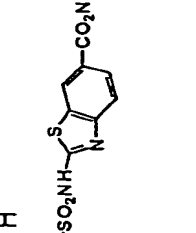
※ 表中、 $(R_1, R_4)$  ( $R_2, R_3$ ) ( $R_5, R_8$ ) ( $R_6, R_7$ ) ( $R_9, R_{12}$ ) ( $R_{10}, R_{11}$ ) ( $R_{13}, R_{16}$ ) ( $R_{14}, R_{15}$ ) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M	$R_1, R_4$	$R_2, R_3$	$R_5, R_8$	$R_6, R_7$
200	Cu	H SCH <sub>3</sub>		H SCH <sub>3</sub>	
		$R_9, R_{12}$	$R_{10}, R_{11}$	$R_{13}, R_{16}$	$R_{14}, R_{15}$
		H SCH <sub>3</sub>		H SCH <sub>3</sub>	

74/2

差 替 え 用 紙 (規則26)

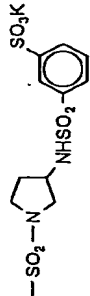
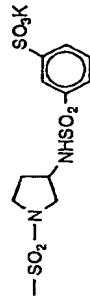
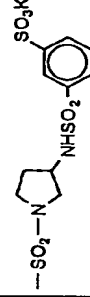
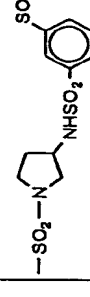
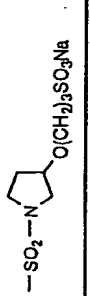
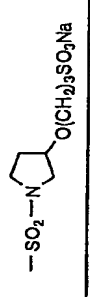
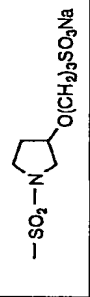
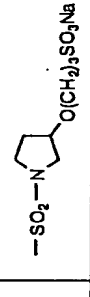
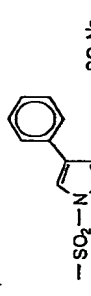
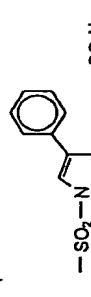
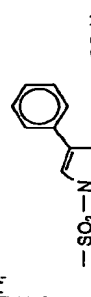
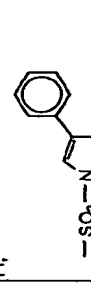
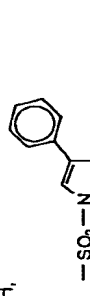
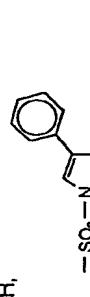
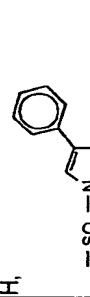
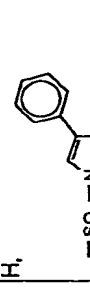
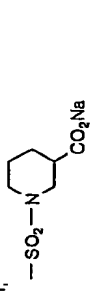
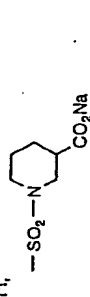
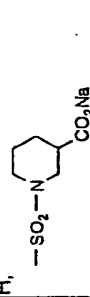
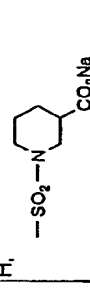
※ 表中、(R<sub>1</sub>R<sub>4</sub>) (R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>) (R<sub>5</sub>R<sub>8</sub>) (R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>) (R<sub>9</sub>R<sub>12</sub>) (R<sub>10</sub>R<sub>11</sub>) (R<sub>13</sub>R<sub>16</sub>) (R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M	R <sub>1</sub> R <sub>4</sub>	R <sub>2</sub> R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub> R <sub>8</sub>	R <sub>6</sub> R <sub>7</sub>	R <sub>9</sub> R <sub>12</sub>	R <sub>10</sub> R <sub>11</sub>	R <sub>13</sub> R <sub>16</sub>	R <sub>14</sub> R <sub>15</sub>
201	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
202	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
203	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
204	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
205	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 

※ 表中、(R<sub>1</sub>R<sub>4</sub>) (R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>) (R<sub>5</sub>R<sub>8</sub>) (R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>) (R<sub>9</sub>R<sub>12</sub>) (R<sub>10</sub>R<sub>11</sub>) (R<sub>13</sub>R<sub>16</sub>) (R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

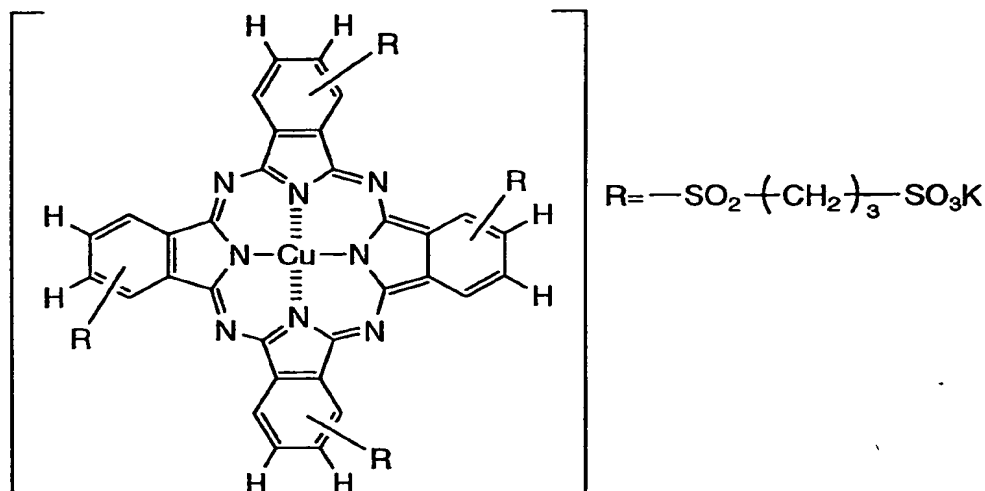
例示化合物	M	R <sub>1</sub> R <sub>4</sub>	R <sub>2</sub> R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub> R <sub>8</sub>	R <sub>6</sub> R <sub>7</sub>	R <sub>9</sub> R <sub>12</sub>	R <sub>10</sub> R <sub>11</sub>	R <sub>13</sub> R <sub>16</sub>	R <sub>14</sub> R <sub>15</sub>
206	Cu	H , Cl	H, -SO <sub>2</sub> NH SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> K CO <sub>2</sub> K	H , Cl	H -SO <sub>2</sub> NH SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> K CO <sub>2</sub> K	H , Cl	H -SO <sub>2</sub> NH SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> K CO <sub>2</sub> K	H , Cl	H -SO <sub>2</sub> NH SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> K CO <sub>2</sub> K
207	Cu	H , SCH <sub>3</sub>	H, -SO <sub>2</sub> NH SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> K CO <sub>2</sub> K	H , SCH <sub>3</sub>	H -SO <sub>2</sub> NH SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> K CO <sub>2</sub> K	H , SCH <sub>3</sub>	H -SO <sub>2</sub> NH SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> K CO <sub>2</sub> K	H , SCH <sub>3</sub>	H -SO <sub>2</sub> NH SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> K CO <sub>2</sub> K
208	Cu	H , Cl	H, -SO <sub>2</sub> NH SO <sub>3</sub> Na OH	H , Cl	H -SO <sub>2</sub> NH SO <sub>3</sub> Na OH	H , Cl	H -SO <sub>2</sub> NH SO <sub>3</sub> Na OH	H , Cl	H -SO <sub>2</sub> NH SO <sub>3</sub> Na OH
209	Ni	H , H	H, -SO <sub>2</sub> NH CO <sub>2</sub> K OH	H , H	H -SO <sub>2</sub> NH CO <sub>2</sub> K OH	H , H	H -SO <sub>2</sub> NH CO <sub>2</sub> K OH	H , H	H -SO <sub>2</sub> NH CO <sub>2</sub> K OH
210	Zn	H , H	H, -SO <sub>2</sub> NH CO <sub>2</sub> Na OH	H , H	H -SO <sub>2</sub> NH CO <sub>2</sub> Na OH	H , H	H -SO <sub>2</sub> NH CO <sub>2</sub> Na OH	H , H	H -SO <sub>2</sub> NH CO <sub>2</sub> Na OH

※表中、(R<sub>1</sub>, R<sub>4</sub>) (R<sub>5</sub>, R<sub>3</sub>) (R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>) (R<sub>9</sub>, R<sub>12</sub>) (R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>) (R<sub>13</sub>, R<sub>16</sub>) (R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示 化合物	M	R <sub>1</sub> , R <sub>4</sub>	R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub> , R <sub>6</sub>	R <sub>6</sub> , R <sub>7</sub>	R <sub>9</sub> , R <sub>12</sub>	R <sub>10</sub> , R <sub>11</sub>	R <sub>13</sub> , R <sub>16</sub>	R <sub>14</sub> , R <sub>15</sub>
211	Cu	H · H H <sub>i</sub>	 H <sub>i</sub>	H · H H <sub>i</sub>	 H <sub>i</sub>	H · H H <sub>i</sub>	 H <sub>i</sub>	H · H H <sub>i</sub>	 H <sub>i</sub>
212	Cu	H · H H <sub>i</sub>	 H <sub>i</sub>	H · H H <sub>i</sub>	 H <sub>i</sub>	H · H H <sub>i</sub>	 H <sub>i</sub>	H · H H <sub>i</sub>	 H <sub>i</sub>
213	Cu	H · H H <sub>i</sub>	 H <sub>i</sub>	H · H H <sub>i</sub>	 H <sub>i</sub>	H · H H <sub>i</sub>	 H <sub>i</sub>	H · H H <sub>i</sub>	 H <sub>i</sub>
214	Cu	H · H H <sub>i</sub>	 H <sub>i</sub>	H · H H <sub>i</sub>	 H <sub>i</sub>	H · H H <sub>i</sub>	 H <sub>i</sub>	H · H H <sub>i</sub>	 H <sub>i</sub>
215	Cu	H · H H <sub>i</sub>	 H <sub>i</sub>	H · H H <sub>i</sub>	 H <sub>i</sub>	H · H H <sub>i</sub>	 H <sub>i</sub>	H · H H <sub>i</sub>	 H <sub>i</sub>



## 例示化合物 2 1 6



本発明のフタロシアニン化合物は、インク、好ましくは画像形成用インクとして用いることができる。

本発明の化合物の用途としては、画像、特にカラー画像を形成するための画像記録材料が挙げられ、具体的には、以下に詳述するインクジェット方式記録材料を始めとして、感熱転写型画像記録材料、感圧記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等であり、好ましくはインクジェット方式記録材料、感熱転写型画像記録材料、電子写真方式を用いる記録材料であり、更に好ましくはインクジェット方式記録材料である。また、米国特許 4 8 0 8 5 0 1 号明細書、特開平 6 - 3 5 1 8 2 号公報などに記載されている LCD や CCD などの固体撮像素子で用いられているカラーフィルター、各種繊維の染色のための染色液にも適用できる。本発明の色素は、その用途に適した溶解性、熱移動性などの物性を、置換基により調整して使用する。また、本発明の化合物は、用いられる系に応じて均一な溶解状態、乳化分散のような分散された溶解状態、固体分散状態で使用する事が出来る。

## [インクジェット記録用インク]

次に本発明のインクジェット記録用インクについて説明する。

インクジェット記録用インクは、親油性媒体や水性媒体中に前記フタロシアニン化合物を溶解および／または分散させることによって作製することができる。好ましくは、水性媒体を用いたインクである。

必要に応じてその他の添加剤を、本発明の効果を害しない範囲内において含有される。その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤（湿潤剤）、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。これらの各種添加剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直接添加する。油溶性染料を分散物の形で用いる場合には、染料分散物の調製後分散物に添加するのが一般的であるが、調製時に油相または水相に添加してもよい。

乾燥防止剤はインクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において該インクジェット用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（またはブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いても良いし2種以上併用しても良い。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50質量%含有すること

が好ましい。

浸透促進剤は、インクジェット用インクを紙により良く浸透させる目的で好適に使用される。浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1，2－ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に5～30質量％含有すれば通常十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。紫外線吸収剤としては特開昭58－185677号公報、同61－190537号公報、特開平2－782号公報、同5－197075号公報、同9－34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46－2784号公報、特開平5－194483号公報、米国特許第3214463号明細書等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48－30492号公報、同56－21141号公報、特開平10－88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4－298503号公報、同8－53427号公報、同8－239368号公報、同10－182621号公報、特表平8－501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。前記褪色防止剤としては、各種の有機系および金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはヒドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No.

307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式および化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

防黴剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～1.00質量%使用するのが好ましい。

pH調整剤としては前記中和剤（有機塩基、無機アルカリ）を用いることができる。前記pH調整剤はインクジェット記録用インクの保存安定性を向上させる目的で、該インクジェット記録用インクがpH6～10と夏用に添加するのが好ましく、pH7～10となるように添加するのがより好ましい。

表面張力調整剤としてはノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。なお、本発明のインクジェット用インクの表面張力は25～70 mN/mが好ましい。さらに25～60 mN/mが好ましい。また本発明のインクジェット記録用インクの粘度は30 mPa・s以下が好ましい。更に20 mPa・s以下に調整することがより好ましい。界面活性剤の例としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS（Air Products & Chemicals社）も好ましく用いられる。また、N,N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特

開昭 5 9 - 1 5 7, 6 3 6 号の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディスクロージャー No. 3 0 8 1 1 9 (1 9 8 9 年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物や E D T A に代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

本発明のフタロシアニン化合物を水性媒体に分散させる場合は、特開平 11-286637 号、特願平 2000-78491 号、同 2000-80259 号、同 2000-62370 号等の各公報に記載されるように、色素と油溶性ポリマーとを含有する着色微粒子を水性媒体に分散したり、特願平 2000-78454 号、同 2000-78491 号、同 2000-203856 号、同 2000-203857 号の各明細書のように高沸点有機溶媒に溶解した本発明の化合物を水性媒体中に分散することが好ましい。本発明の化合物を水性媒体に分散させる場合の具体的な方法、使用する油溶性ポリマー、高沸点有機溶剤、添加剤およびそれらの使用量は、上記特許公報等に記載されたものを好ましく使用することができる。あるいは、前記フタロシアニン化合物を固体のまま微粒子状態に分散してもよい。分散時には、分散剤や界面活性剤を使用することができる。分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、ミル方式（例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーターミル等）、超音波方式、高圧乳化分散方式（高圧ホモジナイザー；具体的な市販装置としてはゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、D e B E E 2 0 0 0 等）を使用することができる。上記のインクジェット記録用インクの調製方法については、先述の特許以外にも特開平 5 - 1 4 8 4 3 6 号、同 5 - 2 9 5 3 1 2 号、同 7 - 9 7 5 4 1 号、同 7 - 8 2 5 1 5 号、同 7 - 1 1 8 5 8 4 号、特開平 1 1 - 2 8 6 6 3 7 号、特願 2 0 0 0 - 8 7 5 3 9 号の各公報に詳細が記載されていて、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

水性媒体は、水を主成分とし、所望により、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることができる。前記水混和性有機溶剤の例には、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、

ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール)、多価アルコール類(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール)、グリコール誘導体(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンジイミン、テトラメチルプロピレンジアミン)およびその他の極性溶媒(例えば、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン)が含まれる。なお、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

本発明のインクジェット記録用インク100質量部中は、前記フタロシアニン化合物を0.2質量部以上10質量部以下含有するのが好ましい。また、本発明のインクジェット用インクには、前記フタロシアニン化合物とともに、他の色素を併用してもよい。2種類以上の色素を併用する場合は、色素の含有量の合計が前記範囲となっているのが好ましい。

本発明のインクジェット記録用インクは、粘度が40cP以下であるのが好

ましい。また、その表面張力は20 mN/m以上70 mN/m以下であるのが好ましい。粘度および表面張力は、種々の添加剤、例えば、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膜調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、褪色防止剤、防黴剤、防錆剤、分散剤および界面活性剤を添加することによって、調整できる。

本発明のインクジェット記録用インクは、単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いることができる。フルカラー画像を形成するために、マゼンタ色調インク、シアン色調インク、およびイエロー色調インクを用いることができ、また、色調を整えるために、更にブラック色調インクを用いてもよい。

適用できるイエロー染料としては、任意のものを使用することが出来る。例えばカップリング成分（以降カブラー成分と呼ぶ）としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロンやピリドン等のようなヘテロ環類、開鎖型活性メチレン化合物類、などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカブラー成分として開鎖型活性メチレン化合物類などを有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。

適用できるマゼンタ染料としては、任意のものを使用することが出来る。例えばカブラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカブラー成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類などを有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料、オキシノール染料などのようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料などのようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環染料等を挙げることができる。

適用できるシアン染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えば

カブラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカブラー成分としてフェノール類、ナフトール類、ピロロトリアゾールのようなヘテロ環類などを有するアゾメチン染料；シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料などのようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントゲン染料などのようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；インジゴ・チオインジゴ染料などを挙げるができる。

前記の各染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

適用できる黒色材としては、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラアゾ染料のほか、カーボンブラックの分散体を挙げるができる。

#### [インクジェット記録方法]

本発明のインクジェット記録方法は、前記インクジェット記録用インクにエネルギーを供与して、公知の受像材料、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成する。

画像を形成する際に、光沢性や耐水性を与えたり耐候性を改善する目的からポリマー微粒子分散物（ポリマーラテックスともいう）を併用してもよい。ポリマーラテックスを受像材料に付与する時期については、着色剤を付与する前であっても、後であっても、また同時であってもよく、したがって添加する場



所も受像紙中であっても、インク中であってもよく、あるいはポリマーラテックス単独の液状物として使用しても良い。具体的には、特願2000-363090号、同2000-315231号、同2000-354380号、同2000-343944号、同2000-268952号、同2000-299465号、同2000-297365号等の各明細書に記載された方法を好ましく用いることができる。

以下に、本発明のインクを用いてインクジェットプリントをするのに用いられる記録紙および記録フィルムについて説明する。

記録紙および記録フィルムにおける支持体は、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚みは10～250 $\mu$ m、坪量は10～250 g/m<sup>2</sup>が望ましい。

支持体には、そのままインク受容層およびバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層およびバックコート層を設けてもよい。更に支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体として、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテンおよびそれらのコポリマー）でラミネートした紙およびプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。

ポリオレフィン中に、白色顔料（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛）または色味付け染料（例えば、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

支持体上に設けられるインク受容層には、顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白色顔料が好ましく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、

カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の白色無機顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料が好ましく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸および湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。

インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独または2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。

インク受容層は、顔料および水性結着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同314806

1号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1~15質量%が好ましく、特に3~10質量%であることが好ましい。

耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油）および固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8~17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。なお、インク受容層は1層でも2層でもよい。

記録紙および記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

インクジェット記録紙および記録フィルムの構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバックコート層に添加しても、カールを防止することができる。

本発明のインクは、インクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式、

例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して、放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、およびインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等に用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

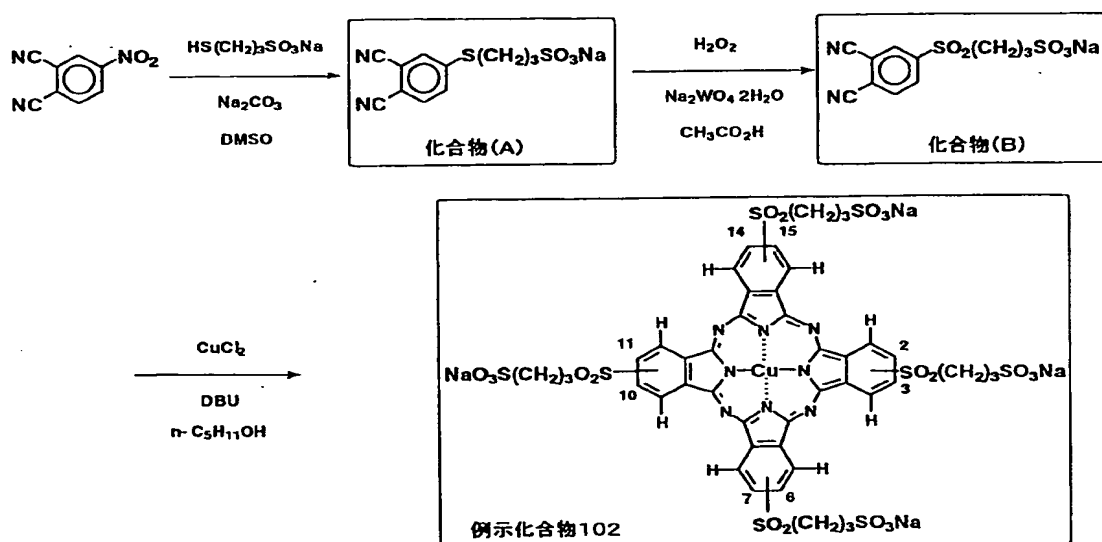
### 実施例

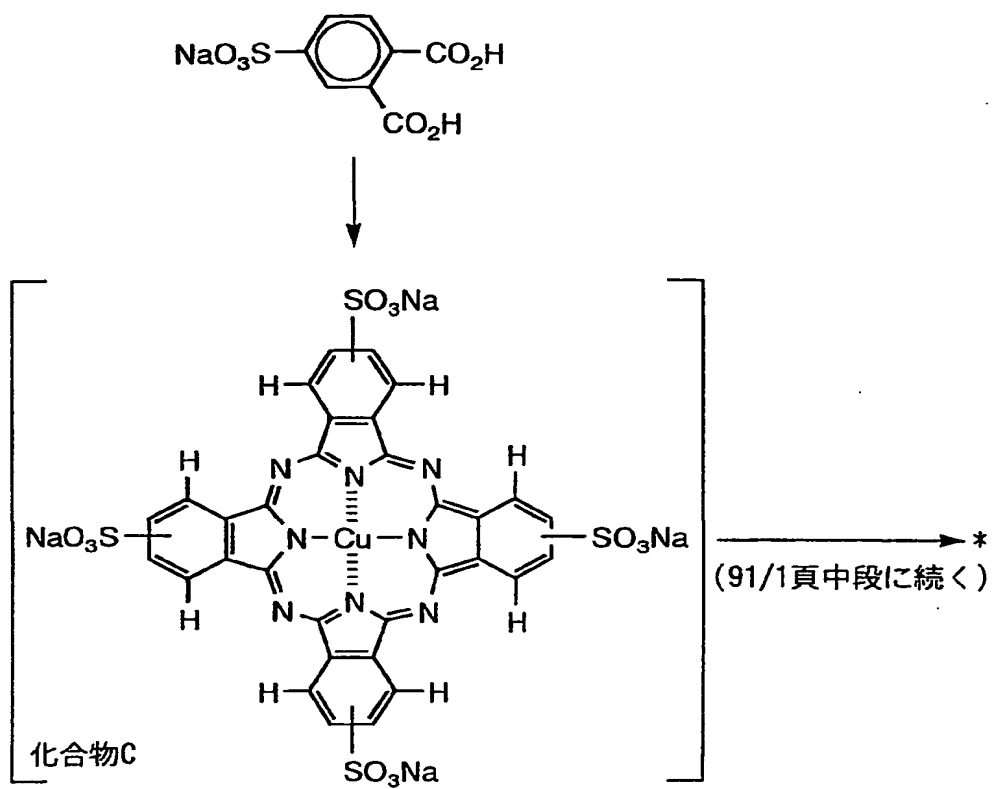
以下、本発明を実施例にもとづいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

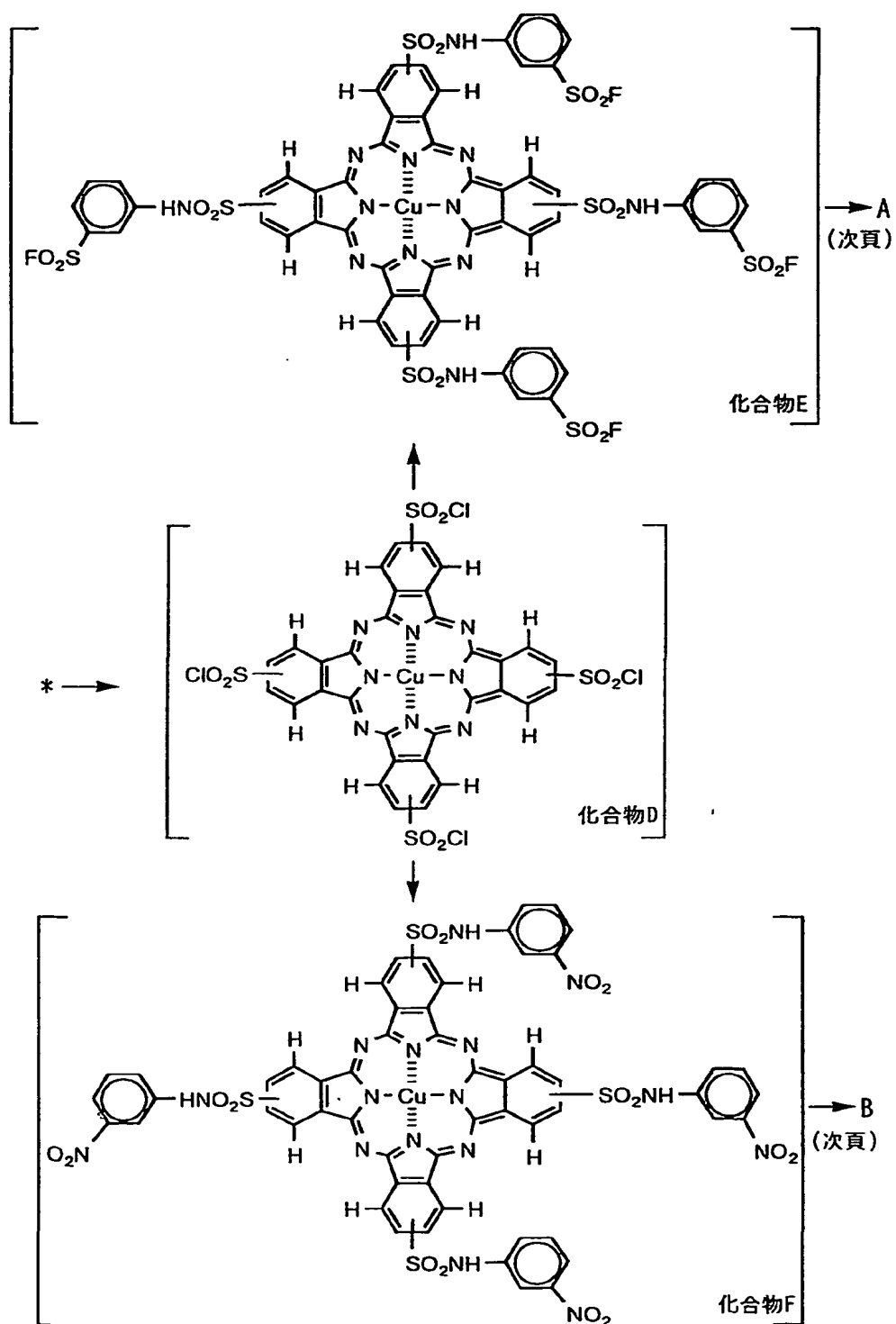
### （合成例）

以下、本発明のフタロシアニン化合物の合成法を詳しく説明するが、出発物質、色素中間体および合成ルートについて限定されるものでない。

本発明の代表的なフタロシアニン化合物は、例えば下記合成ルートから誘導することができる。以下の実施例において、 $\lambda_{\max}$  は吸収極大波長であり、 $\epsilon_{\max}$  は吸収極大波長におけるモル吸光係数を意味する。

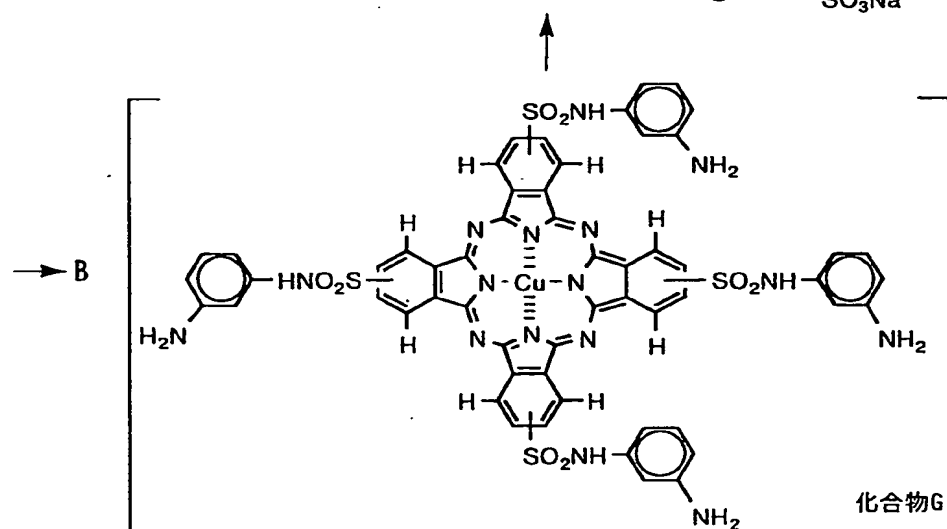
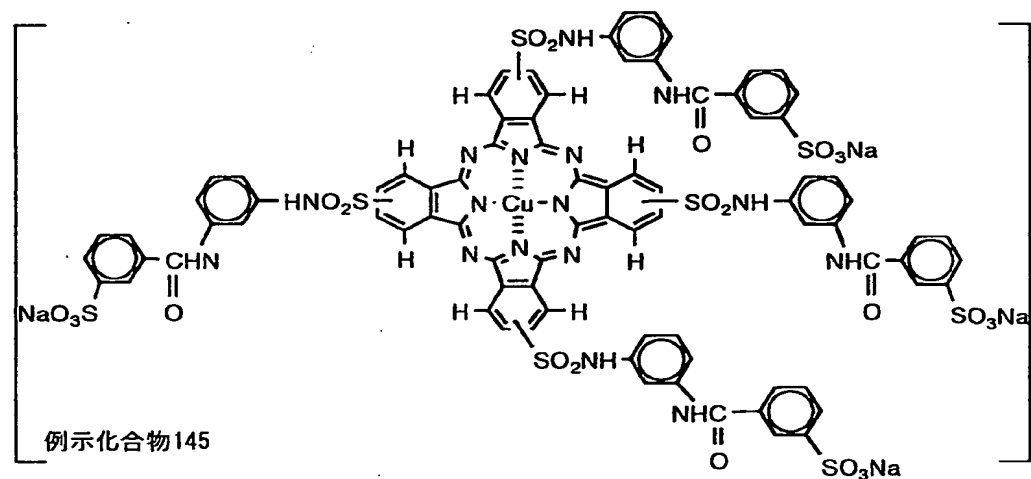
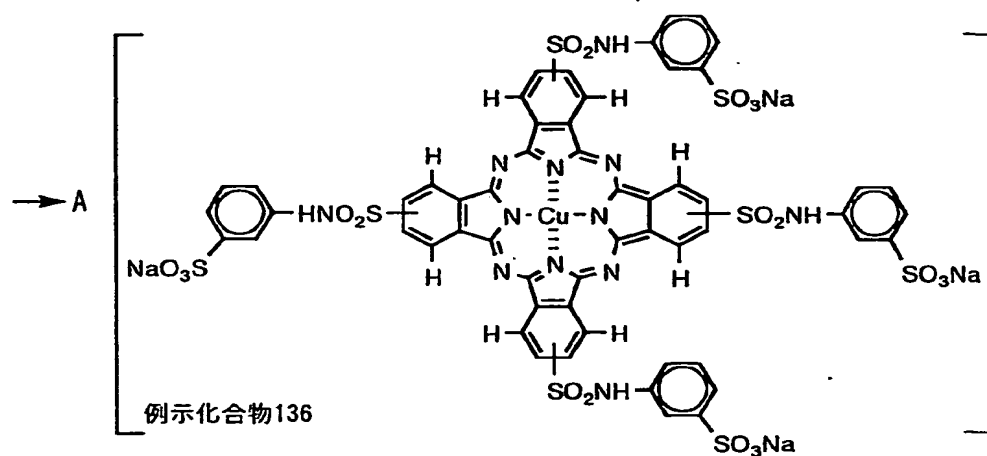






91/1

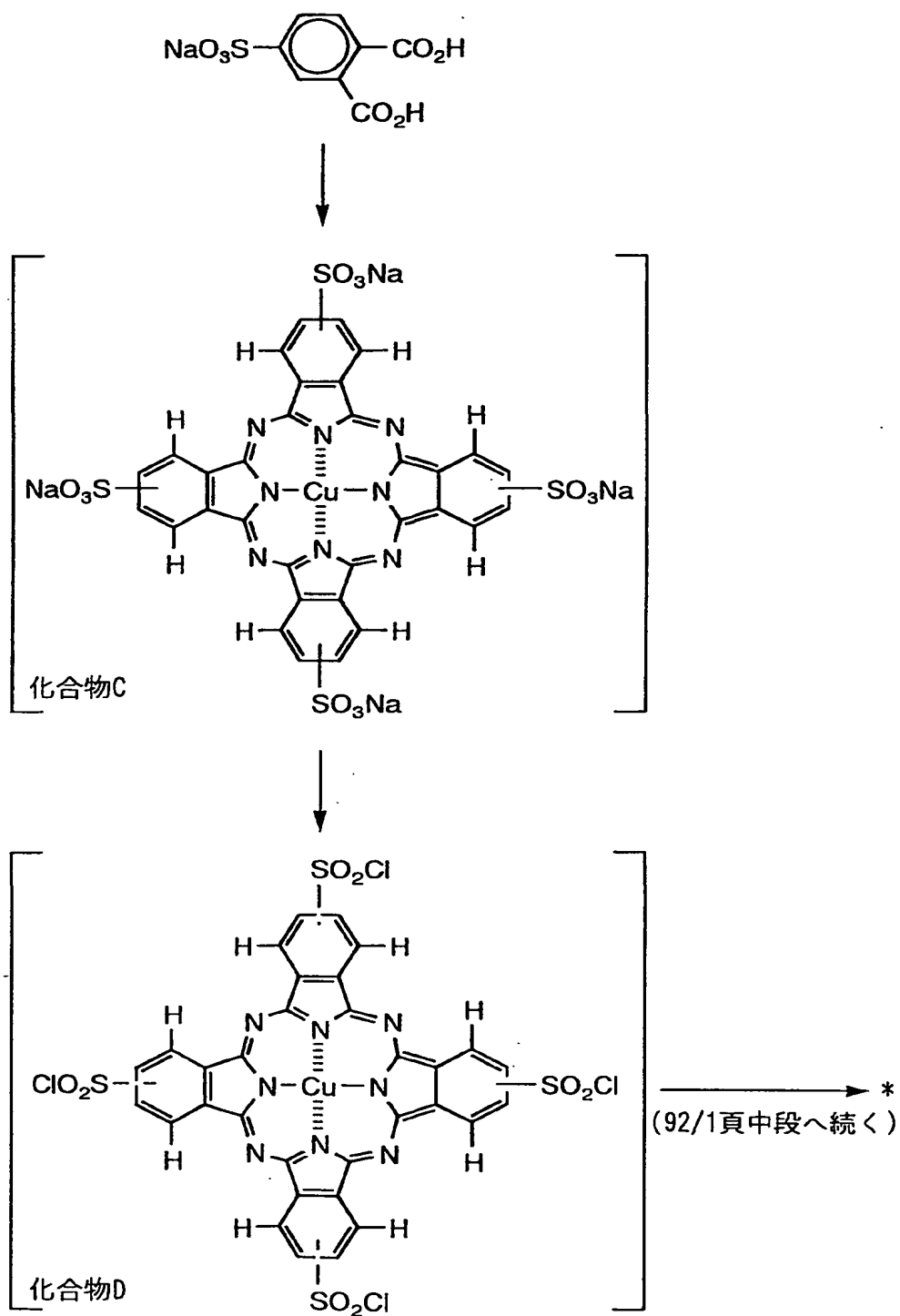
差 替 え 用 紙 (規則26)

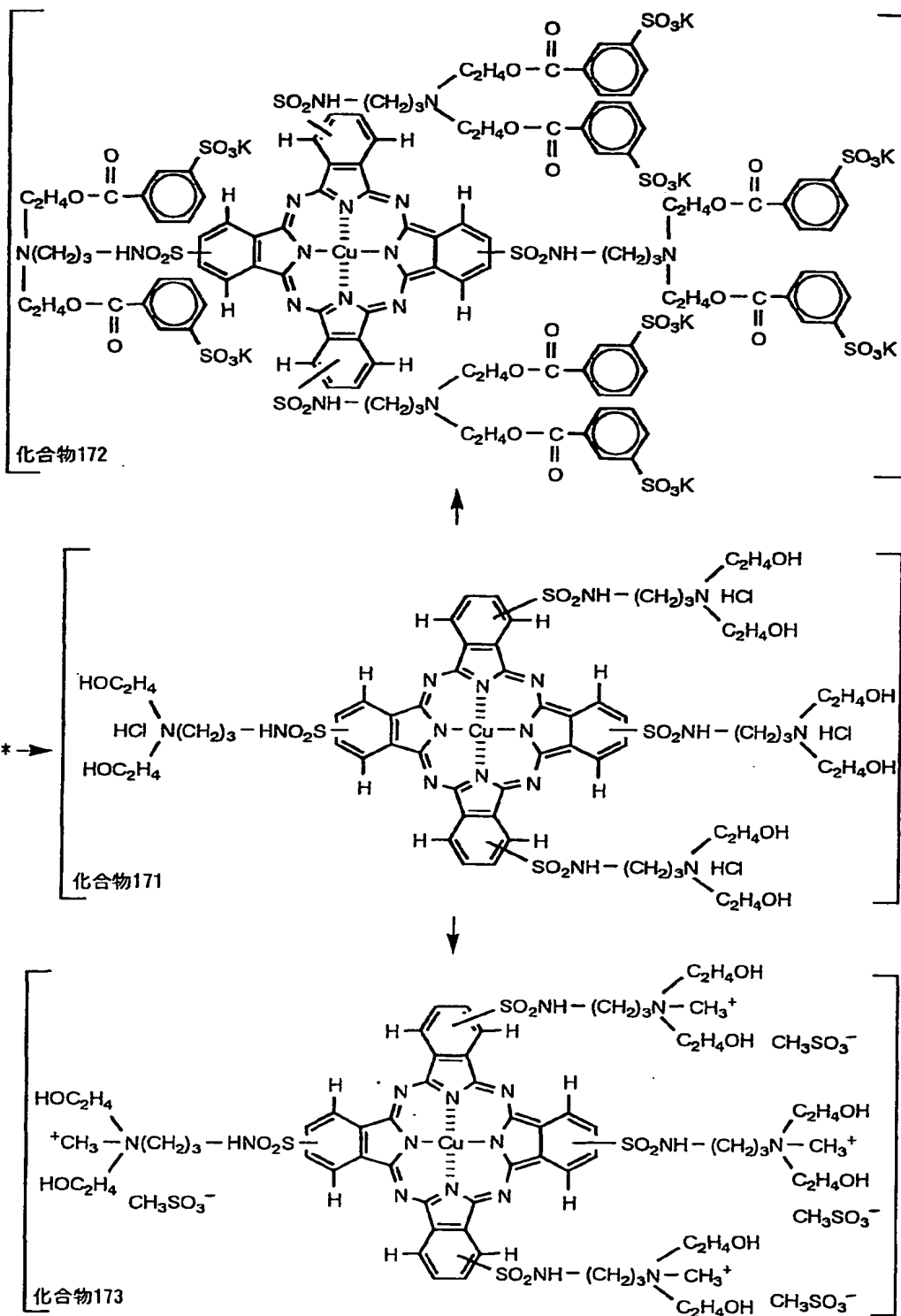


91/2

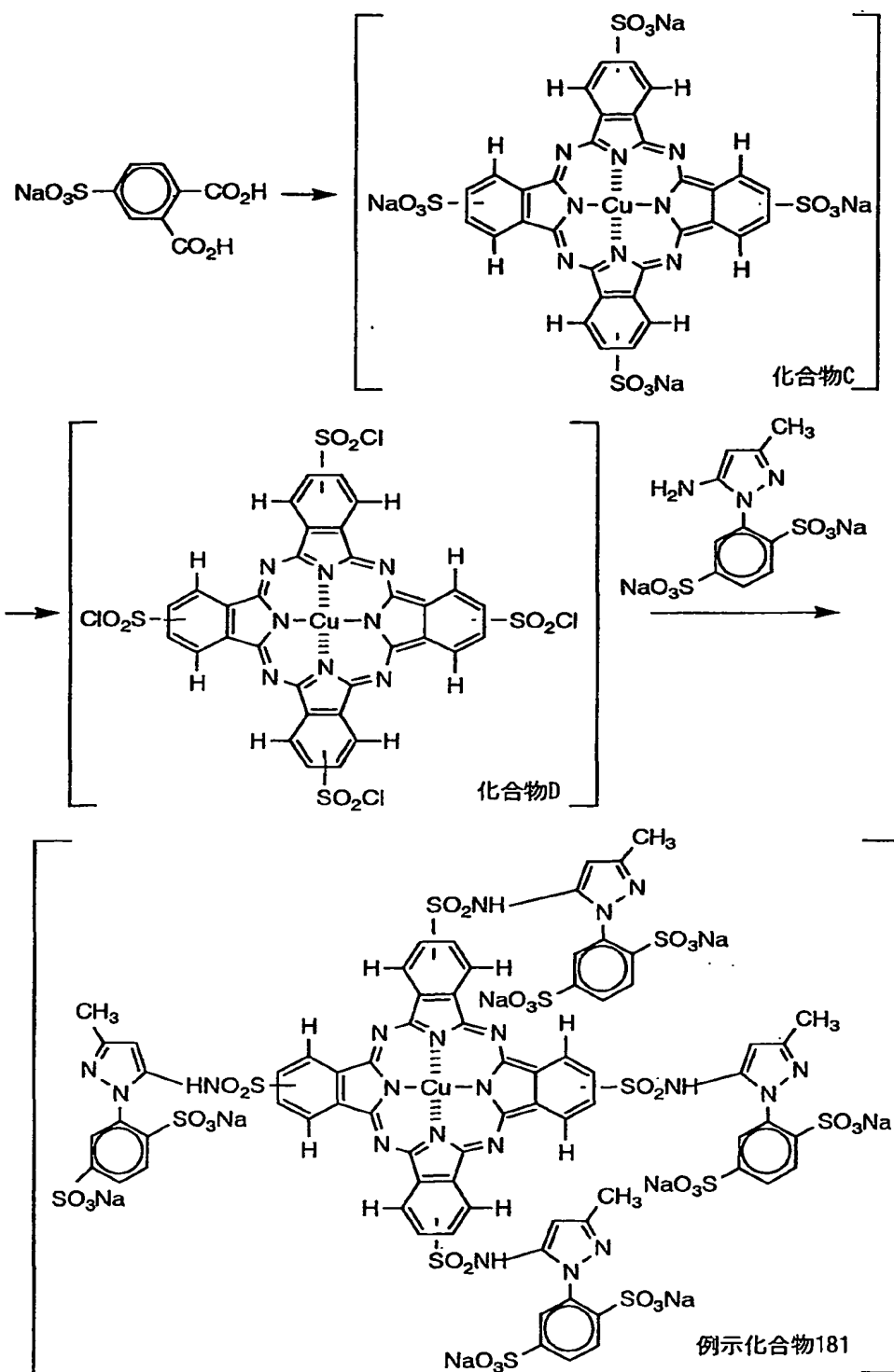
差替え用紙(規則26)







差替え用紙(規則26)



## 合成例 1 : 化合物 A の合成

窒素気流下、4-ニトロフタロニトリル（東京化成）26.0 g を 200 mL の DMSO（ジメチルスルホキシド）に溶解し、内温 20℃ で攪拌しているところへ、30.3 g の 3-メルカプト-プロパノールスルホン酸ナトリウム（アルドリッチ）を添加した。続いて、内温 20℃ で攪拌しているところへ、24.4 g の無水炭酸ナトリウムを徐々に加えた。反応液を攪拌しながら、30℃ まで加温し、同温度で 1 時間攪拌した。20℃ まで冷却した後、反応液をヌッチェでろ過し、ろ液を 15000 mL の酢酸エチルにあけて晶析し、引き続き室温で 30 分間攪拌して、析出した粗結晶をヌッチェでろ過し、酢酸エチルで洗浄し、乾燥した。得られた粗結晶を、メタノール/酢酸エチルから再結晶して、42.5 g の化合物 A を得た。<sup>1</sup>H-NMR（DMSO-d<sub>6</sub>），δ 値 TMS 基準：1.9～2.0（2H，t）；2.5～2.6（2H，m）；3.2～3.3（2H，t）；7.75～7.85（1H，d）；7.93～8.03（1H，d）；8.05～8.13（1H，s）

## 合成例 2 : 化合物 B の合成

42.4 g の化合物 A を 300 mL の酢酸に溶解し、内温 20℃ で攪拌しているところへ、2.5 g Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O を添加した後、氷浴中、内温 10℃ まで冷却した。引き続き、35 mL の過酸化水素水（30%）を発熱に注意しながら徐々に滴下した。内温 15～20℃ で 30 分間攪拌した後に、反応液を内温 60℃ まで加温して、同温度で 1 時間攪拌した。20℃ まで冷却した後、反応液に 1500 mL の酢酸エチルを注入し、引き続き同温度にて 30 分間攪拌した後に、析出した粗結晶をヌッチェでろ過し、200 mL の酢酸エチルで洗浄し、乾燥した。得られた粗結晶を、メタノール/酢酸エチルを用いて加熱洗浄して精製して、41.0 g の化合物 B を得た。<sup>1</sup>H-NMR（DMSO-d<sub>6</sub>），δ 値 TMS 基準：1.8～1.9（2H，t）；2.4～2.5（2H，m）；3.6～3.7（2H，t）；8.3～8.4（1H，d）；8.4～8.5（1H，d）；8.6～8.7（1H，s）

## 合成例 3 : 例示化合物 102 の合成

冷却管の付いた三つ口フラスコに、*n*-アミルアルコール 70 mL 加え、そこに化合物 B 40.2 g、塩化銅 (II) 6.0 g を加え、攪拌しながら室温で 40.0 mL の 1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン (DBU) を滴下した。引き続き、反応液を内温 100 °C まで加温して、同温度で 8 時間攪拌した。40 °C まで冷却した後、50 °C の加温したメタノール 1500 mL を注入して、還流下で 1 時間攪拌した。次に、反応液を室温まで冷却した後、得られた固体をヌッチェでろ過し、1200 mL のメタノールで洗浄した。続いて得られた固体を塩化ナトリウムで飽和した 600 mL の 1 M 塩酸水溶液に加え、未反応の銅塩を溶かし出した。不溶物をろ過した後、ろ液に 1800 mL のメタノールを滴下して晶析した後、得られた粗結晶をヌッチェでろ過し、1200 mL のメタノールで洗浄した。粗結晶を、300 mL の水に溶解させた後、水溶液を攪拌しながら酢酸ナトリウムの飽和メタノール溶液 600 mL を徐々に添加して造塩した。更に、攪拌しながら還流温度まで加温し、同温度で 1 時間攪拌した。室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、メタノールで洗浄した。引き続き、80 % メタノール 600 mL に得られた結晶を加え、1 時間還流下攪拌し、室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、更に、70 % メタノール水溶液 600 mL に得られた結晶を加え、1 時間還流攪拌し、室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、メタノール 100 mL で洗浄後乾燥して、30.1 g の例示化合物 102 を青色結晶として得た。 $\lambda_{\max}$  (吸収極大波長) : 628.9 nm ;  $\epsilon_{\max}$  (吸収極大波長におけるモル吸光係数) =  $6.53 \times 10^4$  (水溶液中)。得られた化合物を分析 (質量分析法 : ESI-MS、元素分析、中和滴定等種々の機器解析方法により測定) した結果、本明細書中で定義したフタロシアニン銅(II)-置換位置が、 $\beta$ -置換型 {それぞれの各ベンゼン核の (2 または 3 位)、 (6 または 7 位)、 (10 または 11 位)、 (14 または 15 位) に -{SO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>Na} 基を 1 個、銅フタロシアニン分子中 -{SO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>Na} 基を合計 4 個有する} であることが確認できた。

## 合成例 4 : 化合物 C の合成

冷却管の付いた三口フラスコに、ニトロベンゼン 100 mL 加え、180℃まで1時間かけて昇温し、そこに4-スルホフタル酸-ナトリウム塩 43.2 g、塩化アンモニウム 4.7 g、尿素 58 g、モリブデン酸アンモニウム 0.68 g、塩化銅 (II) 6.93 g を加え、同温度で6時間攪拌した。反応液を40℃まで冷却したのち、50℃の加温したメタノール 200 mL を注入して、生成した固形物を粉碎しながら室温で1時間攪拌した。得られた分散物をヌッチェでろ過し、400 mL のメタノールで洗浄した。続いて得られた固体を塩化ナトリウムで飽和した 1000 mL の 1 M 塩酸水溶液を加え、煮沸して未反応の銅塩を溶かし出した。冷却後、沈殿した固体をヌッチェでろ過し、100 mL の 1 M 塩酸飽和食塩水溶液で洗浄した。得られた固体を 700 mL の 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液に溶解させた。溶液を攪拌しながら 80℃まで加温し、同温度で1時間攪拌した。水溶液を熱時ゴミ取りろ過した後、ろ液を攪拌しながら塩化ナトリウム 270 mL を徐々に添加し塩析した。この塩析液を攪拌しながら 80℃まで加温し、同温度で1時間攪拌した。室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、150 mL の 20% 食塩水で洗浄した。引き続き、80% エタノール 200 mL に得られた結晶を加え、1時間還流下攪拌し、室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、更に、60% エタノール水溶液 200 mL に得られた結晶を加え、1時間還流攪拌し、室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、エタノール 300 mL で洗浄後乾燥して、化合物 A 29.25 g を青色結晶として得た。 $\lambda_{\max}$  : 629.9 nm ;  $\epsilon_{\max}$  =  $6.11 \times 10^4$  (水溶液中)。

得られた化合物 C を分析した (質量分析法 : ESI-MS、元素分析、中和滴定等種々の機器解析方法により測定) 結果、本明細書中で定義したフタロシアニン銅 (II)、即ち、置換位置が  $\beta$ -位置換型 [それぞれの各ベンゼン核の (2 または 3 位)、(6 または 7 位)、(10 または 11 位)、(14 または 15 位) に各々スルホ基を 1 個、銅フタロシアニン-分子中スルホ基を合計 4 個有する] であることが確認できた。

## 合成例 5 : 化合物 D の合成

冷却管の付いた三口フラスコに、クロロスルホン酸 150 mL を加え、30℃以下で攪拌しながら上記で合成した化合物 C 19.0 g をゆっくり分割添加した。更に、20℃で30分間攪拌した後、25℃以下で60 g の五塩化リンをゆっくり分割添加した。反応液を140℃まで加温し、同温度で3時間攪拌した。80℃まで冷却した後、30 mL の塩化チオニルを15分間かけて滴下した。引き続き、反応液を80℃まで加温し、同温度で2時間攪拌した。10℃まで冷却した後、反応液を1000 mL の水と500 g の氷との混合物に徐々に添加して青色結晶の目的物を析出させた。懸濁液内の温度は、氷を補足的に添加することによって0～5℃に保った。更に室温で1時間攪拌した後に、ヌッチェでろ過し、1500 mL の冷水で洗浄した。引き続き、結晶を150 mL の冷アセトニトリルで洗浄後、減圧下乾燥剤入りのデシケーター内で一晚乾燥して、化合物 D 15.6 g を青色結晶として得た。

得られた化合物 B を分析した結果、本明細書中で定義したフタロシアニン銅 (II)、即ち、置換位置が $\beta$ -型のテトラスルホニルクロライドであることが確認できた。更に得られた結晶 0.01 部を2-エチルヘキシルオキシプロピルアミン/アセトンでクエンチした後、HPLCにて純度検定 (検出波長 254 nm; 0.1%酢酸/トリエチルアミン buffer 系; THF/H<sub>2</sub>O=7/3) したところ、相対面積%=90.95% [Cu-Pc (-SO<sub>2</sub>NH-R)<sub>4</sub>誘導体の総和として検定] であった。

## 合成例 6 : 化合物 E の合成

m-アミノベンゼンスルホニルフルオライド 5.4 g を50 mL のDMAc に溶解し、内温5度で攪拌しているところへ、上記で合成した化合物 D 3.0 g を徐々に加え反応させた。30分間室温で攪拌後、55℃まで加温し、同温度で1時間攪拌した。20℃まで冷却した後、反応液を300 mL の水にあけて、引き続き室温で30分間攪拌して、析出した粗結晶をヌッチェでろ過し、100 mL の冷水で洗浄し、乾燥した。得られた粗結晶を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/THF) を用いて副生成物 [例えば、Cu

-Pc-(SO<sub>3</sub>X)<sub>m</sub>(SO<sub>2</sub>NHAr)<sub>n</sub>誘導体：m+n=4，m≠0}を除去した後、酢酸エチルから再結晶して、化合物Eを3.5 g得た。

#### 合成例7：例示化合物136の合成

上記で合成した化合物E 3.5 gを20 mLのTHFに溶解し、室温で攪拌しているところへ、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、さらに30分攪拌し。反応終了後、飽和食塩水を加え、析出した結晶を濾過した。得られた粗結晶を脱塩（70%エタノールで煮沸洗浄2回）後、エタノールで再結晶し、例示化合物136を2.8 g得た。 $\lambda_{\max}=628.5 \text{ nm}$ ； $\epsilon_{\max}=4.30 \times 10^4$ （水溶液中）。

#### 合成例8：化合物Fの合成

m-ニトロアニリン4.3 gを50 mLのDMAcに溶解し、内温5度で攪拌しているところへ、化合物D 3.0 gを徐々に加え反応させた。30分間室温で攪拌後、55℃まで加温し、同温度で1時間攪拌した。20℃まで冷却した後、反応液を300 mLの水にあけて、引き続き室温で30分間攪拌して、析出した粗結晶をヌッチェでろ過し、100 mLの冷水で洗浄し、乾燥した。得られた粗結晶を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/THF）を用いて副生成物〔例えば、Cu-Pc-(SO<sub>3</sub>X)<sub>m</sub>(SO<sub>2</sub>NHAr)<sub>n</sub>誘導体：m+n=4，m≠0}〕を除去した後、酢酸エチルから再結晶して化合物F 3.8 gを得た。

#### 合成例9：化合物Gの合成

冷却管の付いた三つ口フラスコに、イソプロピルアルコール150 mLを加え、30℃以下で攪拌しながら還元鉄11.2 gをゆっくり分割添加した。更に、塩化アンモニウム0.2 gを水15 mLに溶解した水溶液を滴下した後、還流温度まで加温し、同温度で1時間攪拌した。引き続き、上記で合成した化合物F 3.0 gをアセトン100 mLに溶解した液を同温度で滴下し、還流温度で45分間攪拌した後、反応液を熱時セライトろ過し、ろ液をロータリーエ.



バポレーターを用いて、溶媒を留去し、得られた粗結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ ) を用いて副生成物を除去した後、酢酸エチルから再結晶して、化合物 G 2.3 g を得た。

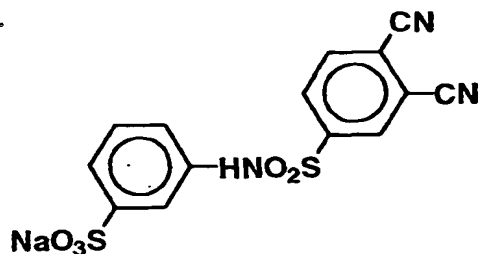
#### 合成例 10 : 例示化合物 145 の合成

上記で合成した化合物 G 1.3 g を 50 mL の DMAc (N, N-ジメチルアセトアミド) に溶解し、内温 5 度で攪拌しているところへ、m-クロロスルホンルベンゾイルクロリド 1.2 g を徐々に加え反応させた。30 分攪拌後、反応液に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、さらに 30 分攪拌した。反応終了後、飽和食塩水を加え、析出した結晶を濾過した。得られた粗結晶を脱塩 (70% エタノールで煮沸洗浄 2 回) 後、エタノールで再結晶し、例示化合物 145 を 1.9 g 得た。 $\lambda_{\text{max}} = 634.2 \text{ nm}$ ;  $\epsilon_{\text{max}} = 3.33 \times 10^4$  (水溶液中)。

#### 合成例 11 : 例示化合物 145 の合成

下記化合物 (H) を出発原料として、詳細に説明した反応条件で、 $\beta$ -位置換型: Cu-Pc- $\{\text{SO}_2\text{NH}-(3\text{-スルホフェニル})\}_4$  誘導体を合成した。

得られた化合物を分析した結果、置換位置の混合分布〔それぞれの各ベンゼン核の (2 または 3 位)、(6 または 7 位)、(10 または 11 位)、(14 または 15 位) にスルホ基を 1 個〕がわずかに異なるが、銅フタロシアニン 1 分子中スルホ基を合計 4 個有する、本明細書中で定義した  $\beta$ -位置換型の誘導体であり、合成例 10 で合成した化合物と同じ化合物であった。(合成ルートは異なるが、合成例 4 と合成例 8 で合成した化合物が、同一の  $\beta$ -位置換型フタロシアニン銅 (II) であることは有機合成の常識の範囲で明らかである。)



化合物H

## 合成例 11：例示化合物 171 の合成

N-(3-アミノプロピル) ジエタノールアミン 16.2 g を 100 mL の DMAc に溶解し、内温 5 度で攪拌しているところへ、上記で合成した化合物 D 9.7 g を徐々に加え反応させた。攪拌しながら 30 分間かけて室温まで内温を上げた後、同温度で 1 時間攪拌した。反応液を 1000 mL のイソプロピルアルコールにあけて、引き続き室温で 30 分間攪拌した後、濃塩酸 12.5 mL を滴下し、析出した粗結晶をヌッチェでろ過し、200 mL のイソプロピルアルコールで洗浄し、乾燥した。得られた粗結晶を、200 mL のメタノールを用いて、熱時（還流温度）洗浄を 1 時間した後、内温を室温まで下げ、結晶をヌッチェでろ過し、100 mL のメタノールで洗浄し、乾燥した。得られた結晶を、ゲルパーメーションクロマトグラフィ（SEPHADEX™ LH-20：Pharmacia 製（H<sub>2</sub>O）を用いて副生成物〔例えば、Cu-Pc-(SO<sub>3</sub>X)<sub>m</sub>(SO<sub>2</sub>NHR)<sub>n</sub> 誘導体：m+n=4, m≠0〕を除去した後、H<sub>2</sub>O/メタノール/塩酸から再結晶して例示化合物 171 を 14.2 g 得た。 $\lambda_{\max}=618.6.2\text{ nm}$ ;  $\epsilon_{\max}=5.34\times 10^4$ （水溶液中）。

## 合成例 12：例示化合物 172 の合成

1.0 g の上記で合成した化合物 171 を、20 mL の DMAc に溶解し、内温 5 度で攪拌しているところへ、2.0 mL のトリエチルアミンを徐々に滴下した。引き続き、内温 5 度で攪拌しているところへ、m-クロロスルホンルベンゾイルクロリド 1.6 g を徐々に加え反応させた。30 分攪拌後、反応液を 100 mL のアセトニトリルに注いで、さらに 30 分攪拌した。析出した結

晶をヌツチェでろ過し、水100 mLで洗浄し、さらに50 mLのアセトニトリルで洗浄し室温で乾燥した。得られた結晶を15 mLのDMAcに溶解し、内温15度で攪拌しているところへ、1.0 mLのピリジンを徐々に滴下した。引き続き、同温度で攪拌しているところへ、水3.0 mLを徐々に加え反応させた。60分攪拌後、反応液を100 mLのアセトニトリルに注いで、さらに30分攪拌した。析出した結晶をヌツチェでろ過し、100 mLのアセトニトリルで洗浄し室温で乾燥して、粗結晶1.6 gを得た。得られた結晶を、ゲルパーメーションクロマトグラフィ (SEPHADEX™ LH-20: Pharmacia製 (H<sub>2</sub>O)) を用いて副生成物を除去した後、H<sub>2</sub>O/メタノール/酢酸カリウムから造塩して例示化合物172を1.28 g得た。 $\lambda_{\max}=624.9\text{ nm}$ ;  $\epsilon_{\max}=6.53\times 10^4$  (水溶液中)。

#### 合成例13: 例示化合物173の合成

1. 5 gの上記で合成した化合物171を、20 mLのDMAcに溶解した後、ろ液を室温で攪拌しているところへ、2.0 gのp-トルエンスルホン酸メチルを徐々に滴下した。引き続き、内温100度で160分間攪拌した後、反応液を室温まで冷却した。55 mLのアセトニトリルを加えた後、還流温度で1時間攪拌した。内温を室温まで冷却した後、析出した結晶をヌツチェでろ過し、50 mLのアセトニトリルで洗浄し室温で乾燥して、粗結晶1.7 gを得た。得られた結晶を、ゲルパーメーションクロマトグラフィ (SEPHADEX™ LH-20: Pharmacia製 (H<sub>2</sub>O)) を用いて副生成物を除去した後、アセトニトリルから再結晶して例示化合物例173を1.5 g得た。 $\lambda_{\max}=617.2\text{ nm}$ ;  $\epsilon_{\max}=5.50\times 10^4$  (水溶液中)。

#### 合成例14: 例示化合物181の合成

1- {2, 5-ジスルホ (ナトリウム塩) フェニル} -3-メチルー5-アミノピラゾール15.1 gを150 mLのDMAcに懸濁し、内温5度で攪拌しているところへ、6.5 mLのピリジンを適下し、引き続き上記で合成した化合物D9.7 gを徐々に加え反応させた。30分間5~10℃で攪拌後、3

5℃まで加温し、同温度で1時間攪拌した。20℃まで冷却した後、反応液をろ過して無機物を除去し、ろ液を1000mLの酢酸エチルにあけて、引き続き室温で30分間攪拌して、析出した粗結晶をヌッチェでろ過し、100mLの酢酸エチルで洗浄し、乾燥した。得られた粗結晶を、30mLの水に溶解後、ゲルパーメーションクロマトグラフィ（SEPHADEX<sup>TM</sup> LH-20：Pharmacia製）を用いて副生成物 {例えば、Cu-Pc-(SO<sub>3</sub>X)<sub>m</sub>(SO<sub>2</sub>NHヘテロ環)<sub>n</sub>誘導体： $m+n=4$ ， $m \neq 0$ } を除去した後、酢酸カリウム/メタノールから造塩して、粗結晶0.0gを得た。得られた粗結晶を脱塩（70%メタノールで煮沸洗浄2回）後、メタノールで再結晶し、例示化合物181を7.9g得た。 $\lambda_{max}=634.9\text{nm}$ ； $\epsilon_{max}=6.05 \times 10^4$ （水溶液中）。

得られた化合物を分析した（質量分析法：ESI-MS、元素分析、中和滴定等種々の機器解析方法により測定）結果、本明細書中で定義したフタロシアニン銅（II）-置換位置が、 $\beta$ -位置換型 {それぞれの各ベンゼン核の（2または3位）、（6または7位）、（10または11位）、（14または15位）に- {SO<sub>2</sub>NH-ヘテロ環} 基を1個、銅フタロシアニン-分子中- {SO<sub>2</sub>NH-ヘテロ環} 基を合計4個有する} であることが確認できた。

#### [比較化合物の合成例]

##### 比較合成例 1

###### （a）比較化合物1の合成

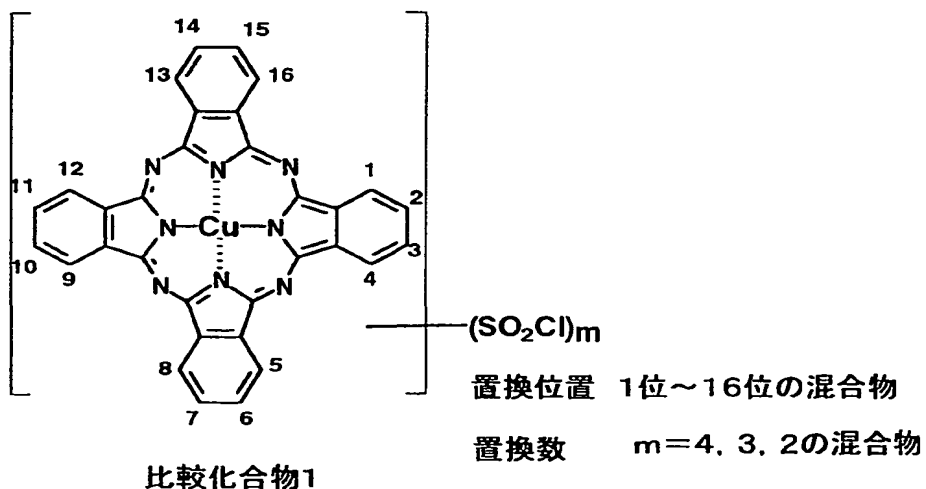
冷却管の付いた三つ口フスコに、クロロスルホン酸150mLを加え、攪拌しながら引き続き20℃を超えない温度を保ちながら25.0gの銅フタロシアニンをゆっくり分割添加した。（発熱するため冷却を同時に実施した）

次いでこの混合物を100℃まで、1時間かけて加温し、更に135℃まで1時間かけて加温を続け、ガスの発生が終了するまで同温度で4時間攪拌した。その後この反応液を75℃に冷却した後、30mLの塩化チオニルを30分間かけて滴下した。引き続き、反応液を80℃まで加温し、同温度で2時間攪

拌した。10℃まで冷却した。

次いで、反応液を1500mLの水と500gの水との混合物にゆっくり添加して青色結晶の目的物を析出させた。懸濁液内の温度は、水を補足的に添加することによって0～5℃に保った。更に室温で1時間攪拌した後に、ヌッチェでろ過し、2500mLの冷水で洗浄した。引き続き、結晶を100mLの冷アセトニトリルで洗浄後、減圧下乾燥剤入りのデシケーター内で一晩乾燥して、下記で示される比較化合物1を青色結晶として35.5g得た。

得られた化合物を分析した結果、本明細書中で定義したフタロシアニン銅(II)の置換位置が $\alpha$ 、 $\beta$ -混合型で、且つ置換数がジ-、トリ-、テトラ-混合物のスルホニルクロライドであることが確認できた。得られた結晶0.01部を2-エチルヘキシルオキシプロピルアミン/アセトンでクエンチした後、HPLCにて純度検定(検出波長254nm; 0.1%酢酸/トリエチルアミンbuffer系; THF/H<sub>2</sub>O=7/3)したところ、相対面積%=80.52% [Cu-Pc(-SO<sub>2</sub>NH-R)<sub>n</sub>誘導体の総和]であった。



#### (b) 比較化合物2の合成

特開平10-130517号、WO 00/08101号、WO 00/08103号等に記載の方法を用いて、比較化合物2の合成を実施した後、得られた化合物を分析した結果、比較化合物1と比べて、①置換位置の混合分布が

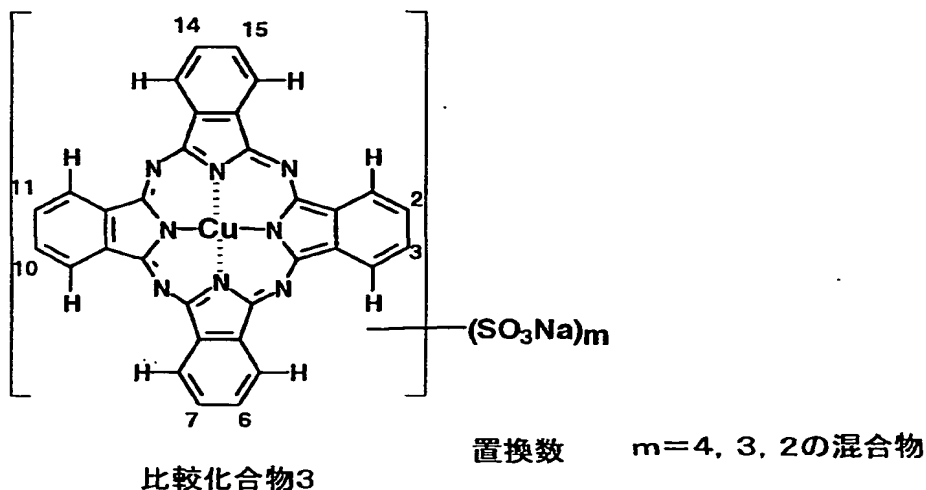
わずかに異なる、②置換数（2置換体、3置換体、4置換体）の混合分布がわずかに異なる、③スルホニルクロライドとしての純度〔上述した、 $\text{Cu-Pc}(-\text{SO}_2\text{NH-R})_n$ 誘導体の総和として検定〕の差はあるものの、記載の方法（比較化合物1の合成法）で合成した比較化合物1および比較化合物2はいずれも、本明細書中で定義したフタロシアニン銅（II）-置換位置が $\alpha$ 、 $\beta$ -混合型で、且つ、置換数がジ-，トリ-，テトラ-混合物のスルホニルクロライドであることが確認できた。

### （c）比較化合物3の合成

冷却管の付いた三つ口フラスコに、ニトロベンゼン100 mL加え、180℃まで1時間かけて昇温し、そこに4-スルホフタル酸-ナトリウム塩32 g、無水フタル酸6.0 g、塩化アンモニウム4.7 g、尿素58 g、モリブデン酸アンモニウム0.68 g、塩化銅（II）6.93 gを加え、同温度で6時間攪拌した。反応液を40℃まで冷却したのち、50℃の加温したメタノール200 mLを注入して、生成した固形物を粉砕しながら室温で1時間攪拌した。得られた分散物をヌツチェでろ過し、400 mLのメタノールで洗浄した。続いて得られた固体を塩化ナトリウムで飽和した1000 mLの1 M塩酸水溶液を加え、煮沸して未反応の銅塩を溶かし出した。冷却後沈殿した固体をヌツチェでろ過し、100 mLの1 M塩酸飽和食塩水溶液で洗浄した。得られた固体を700 mLの0.1 M水酸化ナトリウム水溶液に溶解させた。溶液を攪拌しながら80℃まで加温し、同温度で1時間攪拌した。水溶液を熱時ゴミ取りろ過した後、ろ液を攪拌しながら塩化ナトリウム270 mLを徐々に添加した塩析した。この塩析液を攪拌しながら80℃まで加温し、同温度で1時間攪拌した。室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、150 mLの20%食塩水で洗浄した。引き続き、80%エタノール200 mLに得られた結晶を加え、1時間還流下攪拌し、室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、更に、60%エタノール水溶液200 mLに得られた結晶を加え、1時間還流攪拌し、室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、エタノール300 mLで洗浄後乾燥して、下記で示される比較化合物3を青色結晶として26.3 g得た。λ

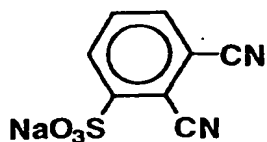
$\max = 629.1 \text{ nm}$ ;  $\epsilon_{\max} = 6.00 \times 10^4$  (水溶液中)。

得られた化合物を分析した結果、本明細書中で定義したフタロシアニン銅 (II) 一置換位置が、 $\beta$ -位置換型 {フタロシアニン一分子あたりスルホ基が平均 3 個有する; それぞれの各ベンゼン核の (2 または 3 位)、(6 または 7 位)、(10 または 11 位)、(14 または 15 位) に、スルホ基置換数比、4 個 : 3 個 : 2 個 = 1 : 3 : 1 の混合物 (ESI-MS)} であることが確認できた。

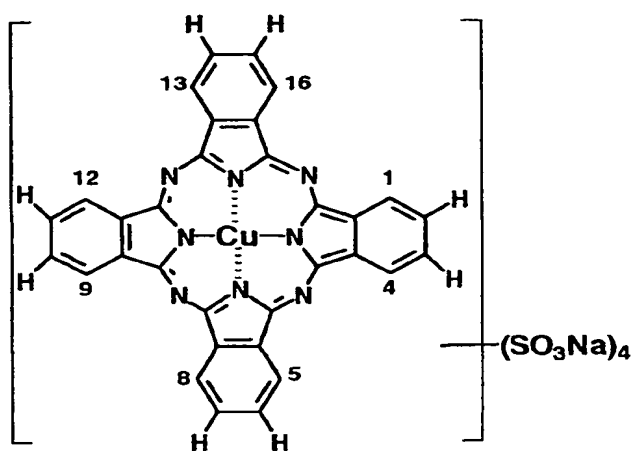


#### (d) 比較化合物 4 の合成

特開平 10-204053 号公報等に記載の方法を用いて合成した、下記化合物 (I) を出発原料として、該公報に詳細に説明された反応条件で、下記で示される  $\alpha$ -位置換型フタロシアニン銅 (II) 誘導体を合成した。得られた化合物を分析した結果、本明細書中で定義したフタロシアニン銅 (II) 一置換位置が、 $\alpha$ -位置換型 [それぞれの各ベンゼン核の (1 または 4 位)、(5 または 8 位)、(9 または 12 位)、(13 または 16 位) にスルホ基を 1 個、銅フタロシアニン一分子中スルホ基を合計 4 個有する] であることが確認できた。



化合物 I

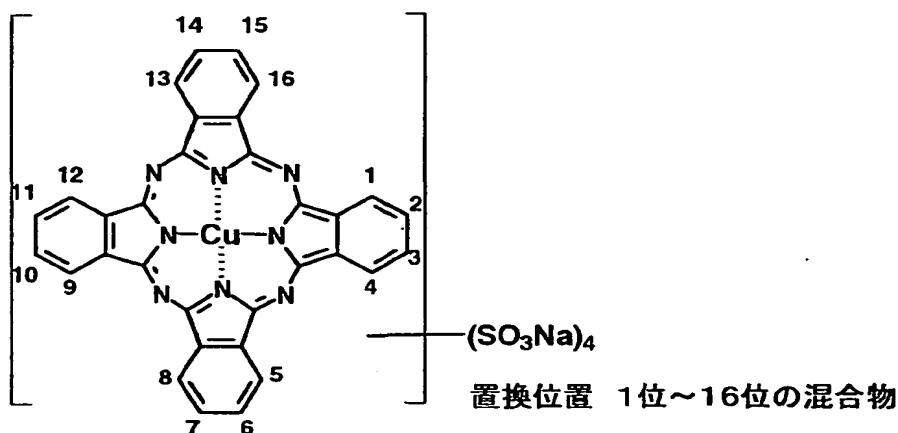


比較化合物4

## (e) 比較化合物 5 の合成

4-スルホフタル酸-ナトリウム塩 ( $\beta$ -位置換型誘導体原料) および化合物 (I) ( $\alpha$ -位置換型誘導体原料) の双方を出発原料として、特開平 10-204053 号公報に詳細に説明された反応条件で、下記で示される  $\alpha$ ,  $\beta$ -位混合置換型フタロシアニン銅 (II) 誘導体を合成した。得られた化合物を分析した結果、置換位置の混合分布 {それぞれの各ベンゼン核 ( $\alpha$ -位+ $\beta$ -位=4 個で且つ銅フタロシアニン-分子中  $\beta$ -位にスルホ基が平均で 3 個  $\alpha$ -位にスルホ基が平均で 1 個有する)} であることが確認できた。





比較化合物5

## 〔実施例1〕

下記の成分に脱イオン水を加え1リッターとした後、30～40℃で加熱しながら1時間攪拌した。その後KOH 10mol/LにてpH=9に調整し、平均孔径0.25μmのマイクロフィルターで減圧濾過しシアン用インク液を調製した。

インク液Aの組成：

本発明のフタロシアニン化合物（例示化合物102）	20.0g
ジエチレングリコール	20g
グリセリン	120g
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	230g
2-ピロリドン	80g
トリエタノールアミン	17.9g
ベンゾトリアゾール	0.06g
サーフィノールTG	8.5g
PROXEL XL2	1.8g

フタロシアニン化合物を、下記表1に示すように変更した以外は、インク液Aの調製と同様にして、インク液B～E、比較用のインク液として、上記比較化合物を用いてインク液101，102，103を調整した。

染料を変更する場合は、添加量がインク液Aに用いた染料に対して等モルとなるように使用した。染料を2種以上併用する場合は等モルずつ使用した。

(画像記録および評価)

以上の各実施例(インク液A～E)および比較例(インク液101～108)のインクジェット用インクについて、下記評価を行った。その結果を表1に示した。

なお、表1において、「色調」、「紙依存性」、「耐水性」および「耐光性」は、各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター(EPSON(株)社製; PM-700C)でフォト光沢紙(EPSON社製PM写真紙<光沢>(KA420PSK、EPSON))に画像を記録した後で評価したものである。

<色調>

フォト光沢紙に形成した画像を、390～730nm領域のインターバル10nmによる反射スペクトルをGRETAG SPM100-II(GRETAG社製)を用いて測色し、これをCIE(国際照明委員会)L\*a\*b\*色空間系に基づいて、a\*、b\*を算出した。

JNC(社団法人日本印刷産業機械工業会)のJAPAN Colour(日本印刷産業連合会のメンバー21社から提供された、各社の校正刷りのベタパッチを測色し、その平均値に対して色差( $\Delta E$ )が最小になるように、Japan Colour Ink SF-90およびJapan Paperを使用して印刷したときの色)の標準シアンのカラースンプルと比較してシアンとして好ましい色調を下記のように定義し、下記の三段階評価を行った。

好ましい色調: L\*が53.6 $\pm$ 0.2の範囲において、a\*が-35.9 $\pm$ 6の範囲にあり、かつb\*が-50.4 $\pm$ 6の範囲にある色調。

○: a\*、b\*のいずれにもが上記で定義した好ましい範囲にある。

△: a\*、b\*の一方のみが上記で定義した好ましい範囲にある。

×: a\*、b\*のいずれもが上記で定義した好ましい範囲外にある。

ここで、参考用に用いたJAPAN Colourの標準シアンのカラースンプルの測色値を以下に示す。

$L^* : 53.6 \pm 0.2$

$a^* : -37.4 \pm 0.2$

$b^* : -50.2 \pm 0.2$

$\Delta E : 0.4 (0.1 \sim 0.7)$

(1)印刷機：マンローランドR-704、インキ：Japan Colour SF-90、用紙：特菱アート

(2)測色：測色計；X-rite 938、0/45, D50、2deg.、black backing

#### <紙依存性>

フォト光沢紙に形成した画像と、別途にプロフェッショナルフォトペーパーPR101（CANON社製；QBJPRA4）に形成した画像との色調を比較し、両画像間の差が小さい場合をA（良好）、両画像間の差が大きい場合をB（不良）として、二段階で評価した。

#### <耐水性>

画像を形成したフォト光沢紙を、1時間室温乾燥した後、10秒間脱イオン水に浸漬し、室温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みが無いものをA、滲みが僅かに生じたものをB、滲みが多いものをCとして、三段階で評価した。

#### <耐光性>

前記画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター（アトラスC.I65）を用いて、キセノン光（85000lx）を14日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite310TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。なお、前記反射濃度は、1、1.5および2.0の3点で測定した。

何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1または2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

#### <暗熱保存性>

前記画像を形成したフォト光沢紙を、80℃-15%RHの条件下で14日間試料を保存し、保存前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite310TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。色素残存率について反射濃度が1、

1. 5, 2 の 3 点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が 90 % 以上の場合を A、2 点が 90 % 未満の場合を B、全ての濃度で 90 % 未満の場合を C とした。

#### <耐オゾンガス性>

シーメンス型オゾナイザーの二重ガラス管内に乾燥空気を通しながら、5 kV 交流電圧を印加し、これを用いてオゾンガス濃度が  $0.5 \pm 0.1$  ppm、室温、暗所に設定されたボックス内に、前記画像を形成したフォト光沢紙を 14 日間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計 (X-Rite 310 TR) を用いて測定し、色素残存率として評価した。なお、前記反射濃度は、1、1. 5 および 2. 0 の 3 点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS 製オゾンガスモニター (モデル: OZG-EM-01) を用いて設定した。

何れの濃度でも色素残存率が 70 % 以上の場合を A、1 または 2 点が 70 % 未満を B、全ての濃度で 70 % 未満の場合を C として、三段階で評価した。

#### <酸化電位: E<sub>ox</sub>>

実施例、比較例で用いたフタロシアニン化合物の酸化電位の値は、以下の条件で測定した。

$0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含む N, N-ジメチルホルムアミド中 (色素の濃度は  $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ ) でグラファイト電極を使用し、POLAROGRAPHIC ANALYZER P-100 を用いて、直流ポーログラフイーにより測定した。測定したフタロシアニン化合物の酸化電位の値 (vs SCE) を表 1 に示す。

カルボニルメチル基、プロボキシカルボニルメチル基、ブトキシカルボニルメチル基、ペンチルオキシカルボニルメチル基、ヘキシルオキシカルボニルメチル基等のアルコキシカルボニルアルキル基、フェノキシカルボニルメチル基等のアリールオキシカルボニルアルキル基、ベンジル基、フェネチル基のアラルキル基等が挙げられる。

【0011】置換されていてもよいアルコキシ基としては特に限定されるものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロボキシ基、*iso*-プロボキシ基、*n*-ブトキシ基、*iso*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等のシクロアルコキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、エトキシエトキシ基、プロボキシメトキシ基、プロボキシエトキシ基、ブトキシエトキシ基等のアルコキシアルコキシ基等が挙げられる。置換されていてもよいアリール基としては特に限定されるものではないが、例えば、フェニル基、トルイル基、キシリジル基、ナフチル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基等が挙げられる。

【0012】置換されていてもよいアリールオキシ基としては特に限定されるものではないが、例えば、フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基、メトキシフェノキシ基、クロロフェノキシ基、プロモフェノキシ基、フルオロフェノキシ基、トリフルオロメチルフェノキシ基、ナフチルオキシ基等が挙げられる。好ましい置換基としては、 $R_2$  と  $R_3$ 、 $R_6$  と  $R_7$ 、 $R_{10}$  と  $R_{11}$ 、 $R_{14}$  と  $R_{15}$  の組み合わせの内、少なくともいずれか一方が  $-COOR_{17}$ 、または  $-CONR_{18}R_{19}$  であり、さらには、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$  のいずれかが置換されていてもよいアルキル基であることが特に好ましく、これらの色素が特にインクジェット記録用インクの色素として好適である。

【0013】Mで表される2価の金属としては、特に限定されるものではないが、例えば、Cu (II)、Zn (II)、Fe (II)、Co (II)、Ni (II)、Ru (II)、Rh (II)、Pd (II)、Pt (II)、Mn (II)、Mg (II)、Ti (II)、Be (II)、Ca (II)、Ba (II)、Cd (II)、Hg (II)、Pb (II)、Sn (II) などが挙げられる。1置換の3価金属としては特に限定されるものではないが、例えば、Al-Cl、Al-Br、Al-F、Al-I、Ga-Cl、Ga-F、Ga-I、Ga-Br、In-Cl、In-Br、In-I、In-F、Tl-Cl、Tl-Br、Tl-I、Tl-F、Al- $C_6H_5$ 、Al- $C_6H_4$  ( $CH_3$ )、In- $C_6H_5$ 、In- $C_6H_4$  ( $CH_3$ )、In- $C_6H_5$ 、Mn (OH)、Mn ( $OC_6H_5$ )、Mn [ $OSi(CH_3)_3$ ]、Fe-Cl、Ru-Cl等が挙げられる。

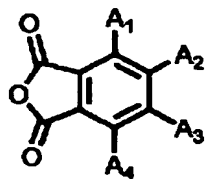
【0014】2置換の4価金属としては、特に限定されるものではないが、例えば、CrCl<sub>2</sub>、SiCl<sub>2</sub>、SiBr<sub>2</sub>、SiF<sub>2</sub>、SiI<sub>2</sub>、ZrCl<sub>2</sub>、GeCl<sub>2</sub>、GeBr<sub>2</sub>、GeI<sub>2</sub>、GeF<sub>2</sub>、SnCl<sub>2</sub>、SnBr<sub>2</sub>、SnF<sub>2</sub>、TiCl<sub>2</sub>、TiBr<sub>2</sub>、TiF<sub>2</sub>、Si (OH)<sub>2</sub>、Ge (OH)<sub>2</sub>、Zr (OH)<sub>2</sub>、Mn (OH)<sub>2</sub>、Sn (OH)<sub>2</sub>、TiR<sub>2</sub>、CrR<sub>2</sub>、SiR<sub>2</sub>、SnR<sub>2</sub>、GeR<sub>2</sub> [Rはアルキル基、フェニル基、ナフチル基、およびその誘導体を表す]、Si (OR')<sub>2</sub>、Sn (OR')<sub>2</sub>、Ge (OR')<sub>2</sub>、Ti (OR')<sub>2</sub>、Cr (OR')<sub>2</sub> [R'はアルキル基、フェニル基、ナフチル基、トリアルキルシリル基、ジアルキルアルコキシシリル基およびその誘導体を表す]、Sn (SR'')<sub>2</sub>、Ge (SR'')<sub>2</sub> (R''はアルキル基、フェニル基、ナフチル基、およびその誘導体を表す) などが挙げられる。オキシ金属としては、特に限定されるものではないが、例えば、VO、MnO、TiOなどが挙げられる。Mは2個の水素原子、Cu、Pd、Feのいずれかであることが好ましい。

【0015】本発明のインクジェット記録用インクで用いる一般式(1)で表される色素は、常法に従い、例えば、細田豊著「理論製造染料化学」昭和43年7月15日5版発行、(株)技報堂発行、796~797ページに記載の尿素法あるいはフタロジニトリル法、特開平9-249814号公報に記載の方法等に準じて製造される。例えば、下記一般式(2)(化3)で表されるフタル酸無水物誘導体、あるいは一般式(3)(化3)で表されるフタル酸誘導体と、尿素、金属化合物(2価、3価あるいは4価の金属のハロゲン化物、酸素化合物あるいは酢酸塩)をフタル酸誘導体1モルに対して、0.1~1.0モル比の金属化合物を用いて、触媒等(例えば、モリブデン酸アンモニウムなど)の存在下、高沸点溶媒(例えば、ニトロベンゼン、スルホラン、ジクロロベンゼン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなど)中、100~230℃で、1~20時間程度反応させる方法等により製造される。また、この他、対応するフタロニトリル誘導体と前記金属化合物等を溶媒中(例えば、アルコール、ハロゲン化炭化水素、キノリン等)、塩基性触媒存在下、加熱する方法等も挙げられる。

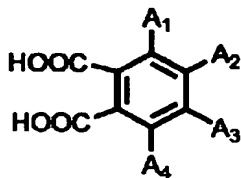
【0016】

【化3】

7



(2)



(3)

〔上式中、 $A_1$  は $R_1$ 、 $R_5$ 、 $R_9$ 、 $R_{13}$ のいずれかであり、 $A_2$  は $R_2$ 、 $R_6$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{14}$ のいずれかであり、 $A_3$  は $R_3$ 、 $R_7$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{15}$ のいずれかであり、 $A_4$  は $R_4$ 、 $R_8$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{16}$ のいずれかであり、 $R_1 \sim R_{16}$ は一般式(1)と同じ意味を表す。〕

【0017】本発明で用いる色素は、各種インク、特にインクジェット記録方式用の色素として有用である。該色素はそのままでも使用可能であるが、特にインクジェット記録方式用の色素として用いる場合、色素中に含まれる無機物等による記録装置の吐出ノズルの目詰まりを防止するために、例えば、イオン交換樹脂や限外濾過による脱塩処理や、その他の脱塩処理方法等、あるいはカラムクロマトグラフィーにより精製を行ってもよい。

【0018】本発明のインクジェット記録用インクは、一般式(1)で表される色素、水、樹脂が主成分であり、乳化工程により着色された樹脂微粒子の分散したエマルションの形態をとっている。また、本発明のインクジェット記録用インクは、必要に応じて、有機溶剤、添加剤等を含有していてもよい。一般式(1)で表される色素は、単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよく、また、その他の構造の異なった色素を混合してもよい。

【0019】本発明のインクジェット記録用インクにおいて、樹脂微粒子を構成する樹脂としては、その表面にイオン性基を有するものであれば良く、例えば、ポリエステル系樹脂、ビニル重合体、ポリウレタン系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン-アクリル共重合体等の様々な樹脂を用いることができる。ポリエステル系樹脂としては、多価カルボン酸類と多価アルコール類から構成され、単独あるいは二種類以上組み合わせて重合させた樹脂等が挙げられる。多価カルボン酸類としては、特に限定されるものではなく、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、1, 5-ナフタルレンジカルボン酸、2, 6-ナフタルレンジカルボン酸、ジフェン酸、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2, 7ジカルボン酸、5〔4-スルホフェノキシ〕イソフタル酸、スルホテレフタル酸、p-オキシ安息香酸、p-(ヒドロキシエトキシ)安息香酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、トリメリット酸、トリメシ

8

ン酸、ピロメリット酸等で示される芳香族多価カルボン酸、芳香族オキシカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸等が挙げられ、これらは金属塩、アンモニウム塩等としても使用できる。

【0020】多価アルコール類としては、特に限定されるものではなく、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエルスリトール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、スピログリコール、トリシクロデカンジオール、トリシクロデカンジメタノール、メタキシレングリコール、オルトキシレングリコール、1, 4-フェニレングリコール、ビスフェノールA、ラクトン系ポリエステルポリオール類等で示される脂肪族多価アルコール類、脂環族多価アルコール類、芳香族多価アルコール類等が挙げられる。また、前記の多価カルボン酸類と多価アルコール類との単独あるいは二種類以上組み合わせて重合させたポリエステル樹脂は、通常知られている末端封止可能な化合物を用いて、高分子鎖の末端の極性基を封止したものをすることもできる。

【0021】ビニル重合体、スチレン系樹脂、スチレン-アクリル共重合体等の樹脂としては、特に限定されるものではなく、例えば、以下に挙げる重合性単量体から得られるものが挙げられる。この重合性単量体としては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-クロルスチレン、ジビニルベンゼン等のビニル系芳香族炭化水素、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸n-ペンチル、アクリル酸イソペンチル、アクリル酸ネオペンチル、アクリル酸3-(メチル)ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸n-ペンチル、メタクリル酸イソペンチル、メタクリル酸ネオペンチル、メタクリル酸3-

(メチル)ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル等々の(メタ)アクリル酸エステル系、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸、(メタ)アクリルアミド、N-置換マレイミド、無水マレイン酸、

(メタ)アクリロニトリル、ビニルケトン、酢酸ビニル、塩化ビニリデン等の単独あるいは二種類以上組み合わせて重合させた樹脂等が挙げられる。ポリウレタン系樹脂としては、イソシアネート類とイソシアネート類と反応し得る官能基を有する化合物から構成され、単独あるいは二種類以上組み合わせて重合させた樹脂等が挙げられる。イソシアネート類としては、例えば、エチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、2, 2-ジメチルペンタレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ブテンジイソシアネート、1, 3-ブタジエン-1, 4-ジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカトリイソシアネート、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン、2, 5, 7-トリメチル-1, 8-ジイソシアナト-5-イソシアナトメチルオクタン、ビス(イソシアナトエチル)カーボネート、ビス(イソシアナトエチル)エーテル、1, 4-ブチレングリコールジプロピルエーテル- $\omega$ ,  $\omega'$ -ジイソシアネート、リジンジイソシアナトメチルエステル、リジントリイソシアネート、2-イソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエート、2-イソシアナトプロピル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエート、キシリレンジイソシアナート、ビス(イソシアナトエチル)ベンゼン、ビス(イソシアナトプロピル)ベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアナート、ビス(イソシアナトブチル)ベンゼン、ビス(イソシアナトメチル)ナフタレン、ビス(イソシアナトメチル)ジフェニルエーテル、ビス(イソシアナトエチル)フタレート、メシレントリイソシアネート、2, 6-ジ(イソシアナトメチル)フラン等の脂肪族ポリイソシアネート、

【0022】イソホロンジイソシアネート、ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルジメチルメタンジイソシアネート、2, 2-ジメチルジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ビス(4-イソシアナト-n-ブチリデン)ペンタエリスリ

トール、ダイマ酸ジイソシアネート、2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-5-イソシアナトメチル-ビスシクロ[2, 2, 1]-ヘプタン、2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-6-イソシアナトメチル-ビスシクロ[2, 2, 1]-ヘプタン、2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナトプロピル)-5-イソシアナトメチル-ビスシクロ[2, 2, 1]-ヘプタン、2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナトプロピル)-6-イソシアナトメチル-ビスシクロ[2, 2, 1]-ヘプタン、2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-6-(2-イソシアナトエチル)-ビスシクロ[2, 2, 1]-ヘプタン、2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-6-(2-イソシアナトエチル)-ビスシクロ[2, 1, 1]-ヘプタン、2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナトプロピル)-5-(2-イソシアナトエチル)-ビスシクロ[2, 1, 1]-ヘプタン、2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナトプロピル)-6-(2-イソシアナトエチル)-ビスシクロ[2, 2, 1]-ヘプタン、ノルボルナンビス(イソシアナトメチル)等の脂環族ポリイソシアネート、

【0023】フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、エチルフェニレンジイソシアネート、イソプロピルフェニレンジイソシアネート、ジメチルフェニレンジイソシアネート、ジェチルフェニレンジイソシアネート、ジイソプロピルフェニレンジイソシアネート、トリメチルベンゼントリイソシアネート、ベンゼントリイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、メチルナフタレンジイソシアネート、ピフェニルジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ビベンジル-4, 4'-ジイソシアネート、ビス(イソシアナトフェニル)エチレン、3, 3'-ジメトキシビフェニル-4-4'-ジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメリックMDI、ナフタレントリイソシアネート、ジフェニルメタン-2, 4, 4'-トリイソシアネート、3-メチルジフェニルメタン-4, 6, 4'-トリイソシアネート、4-メチル-ジフェニルメタン-3, 5, 2', 4', 6'-ペンタイソシアネート、フェニルイソシアナトメチルイソシアネート、フェニルイソシアナトエチルエチルイソシアネート、テトラヒドロナフチレンジイソシアネート、ヘキサヒドロベンゼンジイソシアネート、ヘキサヒドロジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、エチレングリコールジフェニルエーテルジイソシアネート、1, 3-プロピレングリコールジフェニルエーテルジイソシアネート、ベンゾフェノンジイソシアネート、ジェチレングリコールジ

フェニルエーテルジイソシアネート、ジベンゾフランジイソシアネート、カルバゾールジイソシアネート、エチルカルバゾールジイソシアネート、ジクロロカルバゾールジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート、

【0024】チオジエチルジイソシアネート、チオプロピルジイソシアネート、チオジヘキシルジイソシアネート、ジメチルスルフォンジイソシアネート、ジチオジメチルジイソシアネート、ジチオジエチルジイソシアネート、ジチオプロピルジイソシアネート、ジシクロヘキシルスルフィド-4, 4'-ジイソシアネート等の含硫脂肪族イソシアネート、ジフェニルスルフィド-2, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルフィド-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジイソシアナトジベンジルチオエーテル、ビス(4-イソシアナトメチルベンゼン)スルフィド、4, 4'-メトキシベンゼンチオエチレングリコール-3, 3'-ジイソシアネート等の芳香族スルフィド系イソシアネート、ジフェニルスルフィド-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジメチルジフェニルスルフィド-5, 5'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィド-5, 5'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィド-6, 6'-ジイソシアネート、4, 4'-ジメチルジフェニルスルフィド-5, 5'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシジフェニルスルフィド-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジメトキシジフェニルスルフィド-3, 3'-ジイソシアネート等の脂肪族スルフィド系イソシアネート、

【0025】ジフェニルスルホン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジイソシアネート、ベンジディンスルホン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタンスルホン-4, 4'-ジイソシアネート、4-メチルジフェニルメタンスルホン-2, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジメトキシジフェニルスルホン-3, 3'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジイソシアネートジベンジルスルホン、4, 4'-ジメチルジフェニルスルホン-3, 3'-ジイソシアネート、4, 4'-ジ-tert-ブチルジフェニルスルホン-3, 3'-ジイソシアネート、4, 4'-メトキシベンゼンエチレングリコール-3, 3'-ジイソシアネート、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジイソシアネート等の芳香族スルホン系イソシアネート、4-メチル-3-イソシアナトベンゼンスルホニル-4'-イソシアナトフェノールエステル、4-メトキシ-3-イソシアナトベンゼンスルホニル-4'-イソシアナトフェノールエステル等のスルホン酸エステル系イソシアネート、4-メチル-4'-イソシアネート、ジベンゼンスルホニル-エチレンジアミン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-メトキシベンゼンスルホニル-エチレンジアミン

-3, 3'-ジイソシアネート、4-メチル-3-イソシアナトベンゼンスルホニルアニリド-4-メチル-3'-イソシアネート等の芳香族スルホン酸アミド、チオフェン-2, 5-ジイソシアネート、チオフェン-2, 5-ジイソシアナトメチル、1, 4-ジチアン-2, 5-ジイソシアネート、1, 4-ジチアン-2, 5-ジイソシアナトメチル等の含硫複素環化合物等が挙げられる。

【0026】前記イソシアネート類と反応し得る官能基を有する化合物としては、例えば、以下のものが挙げられる。ポリオール化合物：エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ブタントリオール、1, 2-メチルグリコサイド、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ソルビトール、エリスリトール、スレイトール、リビトール、アラビニトール、キシリトール、アリトール、マニトール、ドルシトール、イディトール、グリコール、イノシトール、ヘキサントリオール、トリグリセロール、ジグリベロール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラエチレンエーテルグリコール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、シクロブタンジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘプタンジオール、シクロオクタンジオール、シクロヘキサジメタノール、ヒドロキシプロピルシクロヘキサノール、トリシクロ[5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>]デカン-ジメタノール、ビシクロ[4, 3, 0]-ノナンジオール、ジシクロヘキサジオール、トリシクロ[5, 3, 1, 1]ドデカンジオール、ビシクロ[4, 3, 0]ノナンジメタノール、トリシクロ[5, 3, 1, 1]ドデカン-エタノール、ヒドロキシプロピルトリシクロ[5, 3, 1, 1]ドデカノール、スピロ[3, 4]オクタンジオール、1, 1'-ビシクロヘキシリデンジオール、シクロヘキサントリオール、マルチトール、ラクチトール等の脂肪族ポリオール、

【0027】ジヒドロキシナフタレン、トリヒドロキシナフタレン、テトレヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゼン、ベンゼントリオール、ピフェニルテトラオール、ピロガオール、(ヒドロキシナフチル)ピロガオール、トリヒドロキシフェナントレン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、キシリレングリコール、ジ(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビスフェノールA-ビス(2-ヒドロキシエチルエーテル)、テトラブROMビスフェノールA、テトラブROMビスフェノールA-ビス(2-ヒドロキシエチルエーテル)、ビスフェノールS等の芳香族ポリオール、ジプロモネオペンチルグリコール等のハロゲン化ポリオール、ポリエステルポリ



オール、ポリカプロラクトン、ポリチオエーテルポリオール、ポリアセタールポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリチオエーテルポリオール、ポリブタジエンポリオール、フランジメタノールの他にシュウ酸、グルタミン酸、アジピン酸、酢酸、フタル酸、イソフタル酸、サリチル酸、ピロメリット酸等の有機酸と前記ポリオールとの縮合反応生成物、前記ポリオールとエチレンオキシドや、プロピレンオキシド等アルキレンオキシドとの付加反応生成物、アルキレンポリアミンとアルキレンオキシドとの付加反応生成物、2, 2-ジメチロール乳酸、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロール吉草酸、3, 4-ジアミノブタンスルホン酸、3, 6-ジアミノ-2-トールエンスルホン酸、及びこれらのカプロラクトン変性品、

【0028】2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール、グリセリンジ(メルカプトアセテート)、1-ヒドロキシ-4-メルカプトシクロヘキサン、2, 4-ジメルカプトフェノール、2-メルカプトヒドロキノン、4-メルカプトフェノール、1, 3-ジメルカプト-2-プロパノール、2, 3-ジメルカプト-1, 3-ブタンジオール、ペンタエリスリトールトリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールモノ(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールトリス(チオグリコレート)、ペンタエリスリトールペンタキス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシメチルトリス(メルカプトエチルチオメチル)メタン、1-ヒドロキシエチルチオ-3-メルカプトエチルチオベンゼン、4-ヒドロキシ-4'-メルカプトジフェニルスルフォン、2-(2-メルカプトエチルチオ)エタノール、ジヒドロキシエチルスルフィドモノ(3-メルカプトプロピオネート)、ジメルカプトエタンモノ(サルチレート)、ヒドロキシエチルチオメチルトリス(メルカプトエチルチオ)メタン等が挙げられる。

【0029】この他、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、シクロヘキシレンジアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシレンジアミン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -メチレンビス(2-クロロアニリン) 3, 3'-ジクロル- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビフェニルアミン、m-キシレンジアミン、イソフォロンジアミン、N-メチル-3, 3'-ジアミノプロピルアミン、ノルボルネンジアミン等に挙げられるポリアミノ化合物、ポリチオール化合物、セリン、リシン、ヒスチジン、等の $\alpha$ -アミノ酸、更にこれら上記の活性水素化合物のハロゲン置換体も使用することが出来る。これらはそれぞれ単独で用いることも、また2種類以上混合して用いても良い。

【0030】これらの樹脂は、単独あるいは二種類以上混合させて用いることもできるが、なんらこれらに限定されるものではない。樹脂は、その表面にイオン性基を含有することによって優れた水分散性を発現する。このようなイオン性基としてはスルホン酸基、カルボン酸基、硫酸基、リン酸基、ホスホン酸基およびホスフィン酸基もしくはこれらのアルカリ金属塩基やアンモニウム塩基、または第1級〜第3級アミン基等を例示することができ、カルボン酸アルカリ金属塩基、カルボン酸アンモニウム塩基、スルホン酸アルカリ金属塩基およびスルホン酸アンモニウム塩基が好ましく、特にスルホン酸アルカリ金属塩基およびスルホン酸アンモニウム塩基が水分散安定性の点で好ましい。イオン性基の導入は、樹脂合成時にイオン性基を有する単量体を添加すればよい。

【0031】例えば、ポリエステル系樹脂にイオン性基としてカルボン酸アルカリ金属塩基またはカルボン酸アンモニウム塩基を導入する場合には、ポリエステルの重合末期にトリメリット酸等の多価カルボン酸を系内に導入することにより、樹脂末端にカルボキシル基を付加し、さらにこれをアンモニア、水酸化ナトリウム等にて中和することによりカルボン酸塩の基に交換する方法用いることができる。また、ポリエステル系樹脂微粒子にイオン性基としてスルホン酸アルカリ金属塩基またはスルホン酸アンモニウム塩基を導入する場合には、スルホン酸アルカリ金属塩基またはスルホン酸アンモニウム塩基を有するモノまたはジカルボン酸を系内に導入することにより、これらのイオン性基をポリエステル樹脂に導入することができる。塩としてはアンモニウム系イオン、Li、Na、K、Mg、Ca、Cu、Fe等が挙げられ、特に好ましいものはKまたはNaである。

【0032】本発明のインクジェット記録用インクは、①前記の重合性単量体にインクジェット記録用色素を溶解あるいは分散させた後、乳化重合を行い、必要に応じて添加剤等を加えて均一溶解あるいは均一分散、さらに水を加えて水分散体とし乳化を行う方法、

②重合を行い前記の樹脂を得た後、インクジェット記録用色素を直接添加し、必要に応じて添加剤等を加えて均一溶解あるいは均一分散、さらに水を加えて水分散体とし乳化を行う方法、

③水溶性有機溶媒(例えば、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等)や通常知られている造膜助剤(例えば、テキサノール、N, N-ジメチルピロリドン等)にインクジェット記録用色素を溶解あるいは分散させたものを、重合を行った前記の樹脂に加え、また、必要に応じて添加剤等を加えて均一溶解あるいは均一分散、さらに水を加えて水分散体とし乳化を行い、さらに必要に応じて水溶性有機溶媒を留去する方法、

④水不溶性有機溶媒(例えば、トルエン等)にインクジェット記録用色素を溶解あるいは分散させたものを、重

合を行った前記の樹脂に加え、また、必要に応じて添加剤等を加えて均一溶解あるいは均一分散、さらに水を加えて水分散体とし乳化を行うい、さらに必要に応じて水不溶性有機溶媒を留去する方法、あるいは、⑤前記の樹脂の水系分散体を得た後、インクジェット記録用色素を加えて、高温処理を行う高温染色法、等によって製造される。なお、製造に際しては、不溶物を除去するため、メンブランフィルター等の微小孔径のフィルターで濾過することもある。

【0033】乳化して得られた水系分散体中の着色樹脂微粒子は、平均粒径が $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが好ましく、さらに $0.05 \sim 0.8 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。平均粒径が小さすぎると画像濃度の低下や耐水性の低下を引き起こす可能性があり、また、大きすぎるとインク中における分散安定性が低下して沈降物が生じ保存安定性が悪くなる問題や、ノズルの目詰まり等の問題を引き起こす可能性がある。

【0034】着色樹脂微粒子中の色素の含有量は、用途、目的、色素の種類、インク組成、インクの印字濃度、目詰まり性にもよるが、樹脂中に、 $1 \sim 90$ 重量%、好ましくは $5 \sim 50$ 重量%である。色素の含有量が少ないと十分な記録画像を得ようとした際、多量のインクを必要とし、記録装置の印字ヘッドや記録紙に負荷がかかり、また、多いと色素が樹脂粒子から析出し易くなりインク中に析出物を生じ、印字ヘッドの目詰まり等を引き起こす。

【0035】また、本発明のインクジェット記録用インクには、インクの色調を調製するために、その他の色素や、インク特性を損なわない程度に、公知の染料や顔料をエマルジョンあるいは微分散状態に処理したものを添加しても差し支えない。また、インク中の着色樹脂微粒子の含有量は $1 \sim 70$ 重量%、好ましくは $5 \sim 50$ 重量%である。本発明のインクには、必要に応じて、インクの保湿性、表面張力、粘度、乾燥速度等を調整するために、水溶性有機溶媒を含有させることが可能である。

【0036】水溶性有機溶媒としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、グリセリン、チオグリコール等の多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の含窒素化

合物、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール等のアルコール類、グリセリン等を用いることができる。これらの水溶性有機溶媒を含有させる場合には、インク全量に対して $1 \sim 30$ 重量%含有させることが好ましい。また、インクの保存安定性を向上させるためにインクのpHを $7 \sim 10$ に調整することが好ましい。pH調整剤としては、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、エタノールアミン、ジエタノールアミンおよびトリエタノールアミン等のアルカノールアミン、水酸化カリウム及び水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物等が挙げられる。

【0037】また、本発明のインクには、従来使用されている種々の添加剤を必要に応じて加えることができる。例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、分散剤、分散安定剤、キレート化剤、水溶性ポリマー、マスキング剤、防かび剤、防腐剤、粘度調節剤、界面活性剤、表面張力調整剤、pH調整剤、比抵抗値調整剤、近赤外線吸収剤、浸透剤等の添加剤が挙げられる。

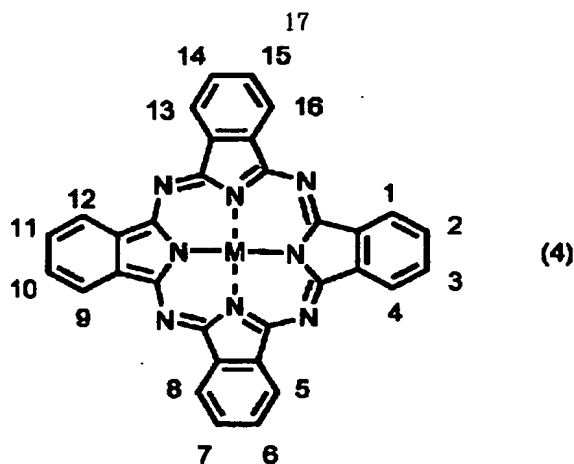
【0038】前記成分から構成される本発明のインクは、インクジェット記録方式のインクとして使用する以外に、筆記用具等のインクとしても使用可能であり、記録特性、保存安定性、被記録材への定着性、記録画像の鮮明性、耐光性、耐水性等に優れたものである。また、本発明で使用する色素は、有機溶剤に対する溶解性が高いため、捺染用途、印刷用途等の溶剤型インクジェットインクとしても利用可能である。

#### 【0039】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の「部」は重量部を示す。また、一般式(1)で表される色素を、下記式(4)(化4)に示すように、フタロシアニン骨格に付与した番号に従い、その置換基の置換位置により、1位または4位、5位または8位、9位または12位、13位または16位に置換したものを $\alpha$ -体、1位及び4位、5位及び8位、9位及び12位、13位及び16位に置換したものを $\alpha'$ -体、2位または3位、6位または7位、10位または11位、14位または15位に置換したものを $\beta$ -体、2位及び3位、6位及び7位、10位及び11位、14位及び15位に置換したものを $\beta'$ -体と表すことにする。

#### 【0040】

#### 【化4】



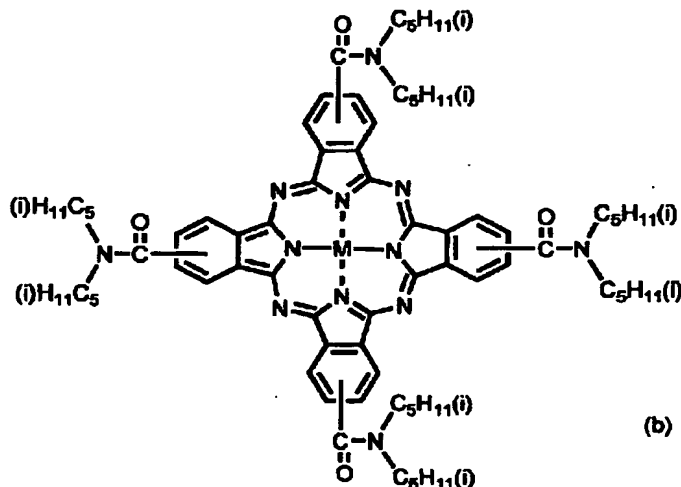
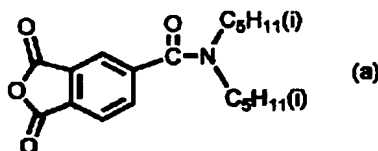
## \*【0041】実施例1

インクジェット記録用色素(b)の合成例

ニトロベンゼン30部に、尿素10.4部を加えて130℃まで加熱し、下記式(a)(化5)のフタル酸誘導体4.1部、モリブデン酸アンモニウム四水和物0.3部、及び塩化第二銅二水和物0.7部を加えた。180℃まで加熱し5時間反応させた。冷却後、クロロホルムを加えて不溶解物を除去した後、カラムクロマトグラフィーにより精製を行い、β-体である下記インクジェット記録用色素(b)(化5)を得た。

【0042】

\*【化5】



## 【0043】着色樹脂微粒子分散液(A)の製造例

温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、ジメチルテレフタレート180部、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルエステル10部、エチレングリコール130部、トリシクロデカンジメタノール25部、テトラブトキシタネート0.1部を装入し、180~220℃で約3時間加熱してエステル交換反応を行った。次いで、反応混合物を240℃まで加熱した後、オートクレーブ内の圧力を10mmHgまでゆっくりと下げ、1時間反応を続けた。オートクレーブ内の圧力を大気圧までもどし、共重合ポリエステル樹脂を得た。次に、得られたポリエステル樹脂100部、メチルエチルケトン150部、テトラヒドロフラン150部、インクジェット記録用色素(b)10部を混合した後、水600部を添加し、さらに混合した。この混合物を0.8ミクロンのメンブランフィルターで濾過し、加熱して溶剤を留去させた。冷却後、水を加えて固形分濃度を20重量%とし、着色樹脂微粒子分散液(A)を得た。分散液中に分散し

ている微小樹脂粒子は平均粒径0.2μmを有するシアン色に着色された樹脂の微小粒子であった。

## 【0044】特性の評価

該着色樹脂微粒子分散液にグリセリンおよび水を添加し、固形分15重量%を含有する水系インクを得た。この水系インクを用い、ピエゾ方式インクジェットプリンター用インクカートリッジに充填し、同方式プリンターにより印字及び画像記録を行い、下記の項目について試験を行った。その結果、

(A) 画像評価；◎、(B) 耐水性評価；◎、(C) 耐光性評価；◎、(D) インクの保存安定性評価；○と良好であった。

【0045】なお、各試験項目の評価基準は下記の通りである。

(A) 画像評価：普通紙に画像を形成させ、滲み状態を目視により判定した。

評価基準：滲みがなく、濃度も高く鮮明；◎

滲みがあるが画像には影響なし；○

滲みが目立つ；×

(B) 耐水性評価：試験の画像記録された普通紙の印字部分を、水に漬けて自然乾燥後、反射濃度計（マクベス社製）を用い、印字濃度（OD値）を測定し、耐水性評価を行った。

評価基準：OD値が100～80％；◎

OD値が80～70％；○

OD値が70～50％；△

OD値が50％未満；×

(C) 耐光性評価：キセノンフェードメーター（スガ試験機社製）を用い、100時間照射した後、印字濃度（OD値）を測定し、耐光性評価を行った。

評価基準：OD値が100～80％；◎

OD値が80～70％；○

OD値が70～50％；△

OD値が50％未満；×

(D) インクの保存安定性評価：水系インクを40℃で1ヶ月間保存後、上記プリンターで長時間連続記録して、目詰まりの有無を観察した。

評価基準：異常なし；○

異常あり；×

#### 【0046】実施例2

着色樹脂微粒子分散液（B）の製造例

温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、ジメチルテレフタレート 150部、ジメチルイソフタレート 50部、5ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルエステル5部、エチレングリコール 150部、ネオペンチルグリコール250部、テトラブトキシチタネート 0.1部を装入し、180～220℃で約3時間加熱し

てエステル交換反応を行った。次いで、反応混合物を240℃まで加熱した後、オートクレーブ内の圧力を10mmHgまでゆっくりと下げ、1時間反応を続けた。オートクレーブ内の圧力を大気圧までもどし、共重合ポリエステル樹脂を得た。次に、得られたポリエステル樹脂100部、メチルエチルケトン150部、テトラヒドロフラン150部、インクジェット記録用色素（b）10部を混合した後、水600部を添加し、さらに混合した。この混合物を0.8ミクロンのメンブランフィルターで濾過し、加熱して溶剤を留去させた。冷却後、水を加えて固形分濃度を20重量％とし、着色樹脂微粒子分散液（B）を得た。分散液中に分散している微小樹脂粒子は平均粒径0.3μmを有するシアン色に着色された樹脂の微小粒子であった。該着色樹脂微粒子分散液にグリセリンおよび水を添加し、固形分15重量％を含有する水系インクを得た。実施例1と同様にインク特性の評価を行った結果、

(A) 画像評価；◎、(B) 耐水性評価；◎、(C) 耐光性評価；◎、(D) インクの保存安定性評価；○と良好であった。

#### 【0047】実施例3～40

表-1（表1、2）記載のインクジェット記録用色素を用い、実施例1あるいは2の方法でインクを作製し、該インク特性の評価を行い、その結果を、表-1（表1、2）に示した。なお、表-1中の「インク製造法」は実施例1、2のいずれかの方法を示す。

#### 【0048】

#### 【表1】

表-1

実施例	色素の構造式			インク製法	インク特性評価			
	M	位置	置換基		A	B	C	D
3	Cu	$\beta$	-O-Ph-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -t(p)	1	◎	◎	◎	○
4	↑	↑	-O-Ph	↑	◎	◎	◎	○
5	↑	↑	-CO-N-[CH <sub>2</sub> CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub>	↑	◎	◎	◎	○
6	↑	↑	-CO-N-[C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> , -i] <sub>2</sub>	↑	◎	◎	◎	○
7	Pd	↑	-CO-N-[C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> , -i] <sub>2</sub>	↑	◎	◎	◎	○
8	Cu	↑	-CO-N-[C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> , -i] <sub>2</sub>	↑	◎	◎	◎	○
9	↑	↑	-CO-N-[C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> , -n] <sub>2</sub>	↑	◎	◎	◎	○
10	↑	$\beta'$	-CO-N-[C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> , -n] <sub>2</sub>	↑	◎	◎	◎	○
11	2H	$\beta$	-CO-NH-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> , -i	↑	◎	◎	○	○
12	Pd	↑	↑	↑	◎	◎	○	○
13	Fe	↑	↑	↑	◎	◎	○	○
14	Cu	↑	↑	2	◎	◎	◎	○
15	↑	$\beta'$	-CO-NH-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> , -i	↑	◎	◎	◎	○
16	↑	$\beta$	-O-Ph-CH <sub>2</sub> (o)	↑	◎	◎	◎	○
17	↑	$\beta'$	-CO-N-[C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> , -i] <sub>2</sub>	↑	◎	◎	◎	○
18	↑	$\beta$	-NH-CO-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> , -n	↑	◎	◎	◎	○
19	↑	↑	-CO-NH-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> , -n	↑	◎	◎	◎	○
20	↑	↑	-NH-CO-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> , -n	↑	◎	◎	◎	○
21	↑	↑	-NH-CO-CF <sub>3</sub>	↑	◎	◎	○	○
22	↑	↑	-O-CH <sub>2</sub> -Ph	↑	◎	◎	○	○

【0049】

【表2】

表-1 (つづき)

実施例	色素の構造式			インク製造法	インク特性評価			
	M	位置	置換基		A	B	C	D
23	Cu	$\beta$	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -t	2	◎	◎	◎	○
24	↑	↑	-O-Ph-CF <sub>3</sub> (a)	↑	◎	◎	○	○
25	↑	$\alpha$	-Ph	1	◎	◎	◎	○
26	↑	$\alpha'$	-Ph	↑	◎	◎	◎	○
27	↑	$\beta$	-COO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -l	↑	◎	◎	○	○
28	↑	$\beta'$	-COO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -l	↑	◎	○	○	○
29	↑	$\beta$	-COO-CH <sub>2</sub> CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	↑	◎	◎	○	○
30	Fe	↑	↑	↑	◎	◎	○	○
31	Pd	↑	↑	↑	◎	◎	○	○
32	Cu	$\beta'$	-COO-CH <sub>2</sub> CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	↑	◎	○	○	○
33	↑	$\alpha$	-NH-CO-CH <sub>3</sub>	↑	◎	◎	○	○
34	↑	$\beta$	-COO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -O-CH <sub>3</sub>	↑	◎	◎	○	○
35	↑	↑	-COO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OH	↑	◎	◎	○	○
36	↑	$\beta'$	-COO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -O-CH <sub>3</sub>	2	◎	◎	○	○
37	↑	$\beta$	-COO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	↑	◎	◎	○	○
38	↑	↑	-COO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	↑	◎	◎	○	○
39	↑	$\beta'$	-COO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	↑	◎	○	○	○
40	↑	$\beta$	-NH-CO-CH <sub>3</sub> -Ph	↑	◎	◎	◎	○

【0050】本発明のインクジェット記録用色素を用いた全ての水系インクは、特に耐水性に優れ、長期に渡る保存安定性に優れたものであった。また、記録画像においても良好で滲みもなく、耐光性に優れたものであった。なお、従来のインクについても、同様に評価したところ、(A)画像評価：×、(B)耐水性評価：×、

(C)耐光性評価：◎、(D)インクの保存安定性評価：○となり、水溶性色素を使用しているため、特に滲みがひどく、耐水性が極端に悪い結果となった。

#### 【0051】比較例

油溶染料であるC.I.Solvent Blue 44を用い、実施例1に従いインクを作製したところ、色素の溶解性が低いため一部不溶物が見られた。該インクをフィルターを通して不溶物を除去した後、同様に特性評価を行った。その結果、(A)画像評価：○、(B)耐水性評価：△、

(C)耐光性評価：△、(D)インクの保存安定性評価：×となった。特に耐水性評価において、滲みや色素の一部が溶出するなど、本発明のインクジェット記録用色素に比べ、著しく悪かった。

#### 【0052】

【発明の効果】本発明のインクジェット記録用色素は、特に耐水性に優れており、さらに耐光性、樹脂との相溶性に優れたもので、インクジェット用途に好適なものである。さらに、該色素を用いて作製した本発明のインクジェット記録用水系インクも耐光性、保存安定性に優れた性能を示す。特にインクジェット記録方式のインクとして使用する場合、該インク組成物を用いることで高品位で滲みのない画像形成が可能となり、記録画像も耐水性に優れた特性を有する、優れた水系インクを提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC01  
4J039 AD03 AD13 AE04 AE06 BC60  
BE01 EA35 EA38 EA44 GA24